



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Prolongación de la vida útil del poliéster para la reducción de la contaminación ambiental.
Nuevos aditivos fotoestabilizantes del PET.

Autor/es

FÁTIMA DENISSE DÍAZ ZEPEDA

Director/es

PEDRO JOSÉ CAMPOS GARCÍA y ESTHER CAMPOS GÓMEZ ,

Facultad

Escuela de Máster y Doctorado de la Universidad de La Rioja

Titulación

Máster Universitario en Química y Biotecnología

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2017-18



Prolongación de la vida útil del poliéster para la reducción de la contaminación ambiental.

Nuevos aditivos fotoestabilizantes del PET.

, de FÁTIMA DENISSE DÍAZ ZEPEDA

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2018

© Universidad de La Rioja, 2018

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

Trabajo de Fin de Máster

Prolongación de la vida útil del poliéster para la reducción de la contaminación ambiental.

Nuevos aditivos fotoestabilizantes del PET.

Fátima Denisse Díaz Zepeda

Tutores: Dr. Pedro José Campos García
Dra. Esther Campos Gómez

MÁSTER:

Química y Biotecnología

Escuela de Máster y Doctorado



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

AÑO ACADÉMICO 2017/2018

AGRADECIMIENTOS

Al Gobierno de La Rioja, por haber financiado esta beca de estudios de Máster promovida por la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrados AUIP.

A mis tutores, el Dr. Pedro Campos García y la Dra. Esther Campos Gómez, por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo, por el aporte de sus conocimientos, dirección, apoyo, paciencia y tiempo.

A la empresa Avanzare Innovación Tecnológica de La Rioja, por permitir que pudiera desarrollar mi TFM y trabajar en sus instalaciones, a Ana y Vero, por haber dedicado su tiempo en enseñarme. A Ale, Rosana, Lucía y Elvira por llevarme siempre a la empresa cada vez que lo necesité.

A los Servicios de Laboratorio de la Universidad de La Rioja por sus análisis, a Elena por las veces que me ayudó en el laboratorio, a los docentes que dedicaron su tiempo en tutorías a lo largo del máster.

A mis amigos del máster y Latinoamérica, Bianca, Luis, Karina, Kathe, Lilí y Leti que hicieron más alegre y menos difícil este camino y por compartir los mejores momentos. A Elena mi compañera de piso y mi amigo Jake porque me cuidaron y apoyaron en todo este tiempo.

Agradezco a mis padres Ricardo e Isabel, a mis hermanos Danilo y Ricardo, a mi tía Ana y primos Karina y Vladi, por todo su amor, cariño y apoyo incondicionales, y SOBRETUDO a Dios Todopoderoso, por haber estado siempre en cada momento de alegría, tristeza, debilidad y fortaleza. Por extender su mano e infundirme el aliento de seguir día con día, por concederme cumplir mis sueños, porque Él es el único, quien fue, quien es y quien vendrá.

ÍNDICE

| CONTENIDO | PÁG. |
|--|------|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 3 |
| NOMENCLATURA Y SIGLAS | 5 |
| GLOSARIO | 7 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 9 |
| 1.1 Marco medioambiental | 9 |
| 1.2 Antecedentes | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 Objetivo general | 13 |
| 2.2 Objetivos específicos | 13 |
| 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 14 |
| 3.1 Poli(tereftalato de etileno) PET | 14 |
| 3.1.1 Química y propiedades | 14 |
| 3.1.2 Degradación del PET | 15 |
| 3.2 Aditivos absorbedores y estabilizadores de luz UV | 17 |
| 3.2.1 Óxido de Zinc | 17 |
| 3.2.2 HALS | 19 |
| 3.2.3 NOR-HALS | 21 |
| 3.2.4 Aditivos comerciales seleccionados | 22 |
| 4. MATERIALES Y REACTIVOS | 24 |
| 4.1 Materiales para las pruebas mecánicas con aditivos | 24 |
| 4.2 Reactivos para la reacción de síntesis de NOR-HALS | 24 |
| 5. METODOLOGÍA | 26 |
| 5.1 Caracterización del polímero para los ensayos mecánicos del polímero con aditivos | 26 |
| 5.1.1 Proceso de Extrusión | 26 |
| 5.1.2 Proceso de inyección | 29 |
| 5.1.3 Ensayos de Tracción y Flexión | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.4 Ensayo de envejecimiento acelerado..... | 31 |
| 5.2 Reacción de síntesis de NOR-HALS..... | 32 |
| 5.2.1 Reacción de síntesis en ácido acético..... | 32 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 36 |
| 6.1 Resultados de aditivos absorbedores/estabilizadores de luz UV sobre poliéster | 36 |
| 6.2 Resultados de la reacción de síntesis de NOR-HALS | 44 |
| 6.2.1 Reacción en medio de ácido acético..... | 44 |
| 6.2.2 Reacción en medio de hexano..... | 49 |
| 7. CONCLUSIONES..... | 54 |
| 8. ANEXOS..... | 57 |
| 9. REFERENCIAS | 63 |

LISTA DE FIGURAS

| FIGURA | PÁG. |
|--|------|
| Figura 1. Esquema de reacción de síntesis de PET..... | 15 |
| Figura 2. Mecanismo de fotodegradación del PET..... | 17 |
| Figura 3. Imágenes obtenidas en Avanzare mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de clústeres de nanopartículas de ZnO “Av-nanoZ” sintetizadas por Avanzare a escalas: a) 3 μm , b) 5 μm , c) 10 μm y d) 60 μm | 18 |
| Figura 4. Imágenes de SEM obtenidas en Avanzare, de aglomerados de nanopartículas de ZnO “Av-nano Extender” a escalas: a) 600 nm, b) 3 μm , c) 5 μm y d) 70 μm | 19 |
| Figura 5. Modificación superficial del ZnO con agente de acoplamiento tipo silano. | 19 |
| Figura 6. Mecanismo de reacción de HALS adaptado por Klampfl C. (Advances in the determination of hindered amine light stabilizers). | 20 |
| Figura 7. Síntesis de NOR-HALS patentado por CIBA-GEIGY AG29... .. | 22 |
| Figura 8: Disposición de las partes que componen la sección de extrusión. ... | 26 |
| Figura 9. Extrusora utilizada en el laboratorio para incorporar el aditivo al polímero..... | 27 |
| Figura 10. Aditivo no incorporado a PBT durante la primera pasada..... | 28 |
| Figura 11. Equipo de inyección y probetas de PBT para ensayos de flexión y tracción. | 30 |
| Figura 12. Parámetros para ensayos de Flexión y Tracción. | 31 |
| Figura 13. Esquema de la incidencia de la radiación UV y disposición de las probetas en la cámara de envejecimiento. | 31 |
| Figura 14. Estructura de la nueva NOR-HALS..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 15. Esquema de la reacción propuesta. | 33 |
| Figura 16. Montaje de la reacción de síntesis de NOR-HALS en ácido acético. | 34 |
| Figura 17. Comparativa curvas de tensión-deformación de PA6 con y sin aditivo “nanoZ” (obtenidas del ensayo de tracción) después de sometido a cámara de envejecimiento acelerado. | 41 |
| Figura 18. Probetas de PBT virgen, sin aditivo, tras ser extruído dos veces. .. | 42 |
| Figura 19. Comparativa curvas de tensión-deformación de PBT con y sin aditivo “Av-nano Extender” (obtenidas del ensayo de flexión) sin someter a cámara de envejecimiento acelerado. | 43 |
| Figura 20. Comparativa curvas de tensión-deformación de PBT con y sin aditivo “UV-1577” (obtenidas del ensayo de tracción) después de sometido a cámara de envejecimiento acelerado. | 43 |
| Figura 21. Comparativa curvas de tensión-deformación de PBT con y sin aditivo “AvanSi-60” (obtenidas del ensayo de flexión) después de sometido a cámara de envejecimiento acelerado. | 44 |
| Figura 22. Desplazamiento químico de la estructura de la alcoxiamina restringida (NOR-HALS). | 45 |
| Figura 23. RMN de primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético – Fase acuosa. Equipo: Bruker 300 MHz. Tipo de análisis: H ⁺ en CDCl ₃ | 46 |
| Figura 24. Pesos moleculares de los posibles componentes formados a partir del derivado de TEMPO que no corresponden a NOR-HALS. | 47 |
| Figura 25. ESI de la primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético - Fase acuosa. | 47 |
| Figura 26. RMN de primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético – Fase orgánica..... | 48 |
| Figura 27. ESI de primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético - Fase orgánica. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 28. RMN de segunda reacción: TEMPO + DCP en hexano – Fase acuosa..... | 50 |
| Figura 29. ESI de segunda reacción: TEMPO + DCP en hexano - Fase acuosa. Disolución en agua desionizada. | 50 |
| Figura 30. RMN de segunda reacción: TEMPO + DCP en hexano – Fase orgánica..... | 51 |
| Figura 31. ESI de segunda reacción: TEMPO + DCP en ácido acético - Fase orgánica. Disolución en hexano..... | 52 |

LISTA DE TABLAS

| TABLA | PÁG. |
|---|------|
| Tabla 1. Soluciones: Prioridades sugeridas para el manejo de desechos sólidos..... | 10 |
| Tabla 2. Estructuras de compuestos estabilizadores de luz UV comerciales... | 23 |
| Tabla 3. Condiciones de extrusión del polímero..... | 28 |
| Tabla 4. Condiciones de exposición de las probetas. | 32 |
| Tabla 5. Resultados de ensayos de Tracción antes y después de envejecimiento artificial acelerado con rayos UV..... | 39 |
| Tabla 6. Resultados de ensayos de Flexión antes y después de envejecimiento artificial acelerado con rayos UV. | 40 |

RESUMEN

En las últimas décadas el incremento de la contaminación por plásticos es uno de los problemas más graves que enfrenta el medio ambiente. El uso excesivo de polímeros dificulta las acciones para minimizar dicha polución. En este sentido, el objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es determinar cómo es posible prolongar la vida útil del poliéster destinado a la fabricación de elementos para exterior; evitando o ralentizando los procesos de fotodegradación que sufre debido a la incidencia de la radiación ultravioleta. Así se espera reducir el volumen de desechos plásticos a causa de su frecuente reemplazo por pérdida de sus propiedades mecánicas. Para ello, se llevó a cabo un estudio de efectividad de diferentes aditivos estabilizadores/absorbedores de radiación ultravioleta disponibles en el mercado para su uso en polímeros.

El enfoque principal, es extender la vida útil del poli(tereftalato de etileno) PET para la posterior fabricación de fibras. A la hora de trabajar con este material se requieren temperaturas muy altas de fusión para llevar a cabo los procesos de extrusión e inyección. Sin embargo, el equipo disponible en el laboratorio no permite alcanzar fácilmente dichas temperaturas, lo que dificulta el manejo de PET. Por dicha razón, finalmente se trabajó con poli(tereftalato de butileno) (PBT), ya que ofrece temperaturas de fusión menores, sus propiedades mecánicas son muy similares a las del PET y ambos tienen un comportamiento análogo al emplear aditivos UV. Además, a la hora de preparar las fibras de PET, los grandes fabricantes emplean *masterbatch* de PBT para introducir los aditivos necesarios en el *composite* de PET, por lo que resulta útil determinar las condiciones de trabajo con PBT. Las pruebas se basaron en determinar las condiciones y parámetros de adición (dosificación, temperatura, etc.) de los diferentes aditivos en el poliéster, hasta evaluar la efectividad de los mismos. Para ello se realizaron ensayos mecánicos de tracción y flexión a probetas de PBT con 6 diferentes aditivos tales como nanopartículas de ZnO, nanopartículas de ZnO modificadas con trialcóxidosilanos, benzocianonas y triazinas. Posteriormente se analizaron las muestras después de someterlas a envejecimiento acelerado, para determinar

qué aditivo tenía mayor efectividad ante la radiación sobre la matriz polimérica. Consecuentemente, los resultados obtenidos mostraron que tanto el aditivo de ZnO con la superficie modificada con trialcóxisilano denominado “AvanSi-60”, como el aditivo comercial “UV-1577” de la familia de las triazinas tuvieron los mejores comportamientos con el polímero a una dosis adecuada del 1% en peso, ya que los resultados numéricos de las pruebas (flexión, tracción y elongación) demostraron una mayor resistencia al esfuerzo mecánico antes y después de 168 horas (7 días) de exposición a radiación UV y otras condiciones de envejecimiento acelerado como elevada temperatura y humedad.

Adicionalmente en este trabajo, se inició el desarrollo de posibles alternativas de síntesis de aditivos estabilizantes de radiación UV del tipo NOR-HALS (alcóxiaminas impedidas) en ausencia de catalizadores de sales metálicas, para conseguir una reacción fácilmente escalable y más respetuosa con el medio ambiente. Específicamente, se realizaron dos reacciones independientes a partir de tetrametilpiperidina-N-óxido (compuesto derivado del TEMPO) y peróxido de dicumilo en relación equimolar con el objetivo de alcanzar la metilación en la estructura de TEMPO bajo condiciones aerobias. La primera reacción se llevó a cabo a 120°C en ácido acético. La segunda reacción se llevó a cabo en hexano a 62°C. Las muestras del producto obtenido fueron analizadas bajo RMN y ESI, mostrando que aunque había habido cierta metilación para formar la alcóxiamina deseada, no había sido ese el único producto de la reacción; resultado una síntesis, por el momento, no viable para el escalado, dado su bajísimo rendimiento y la necesidad de complejos procesos de purificación. Así, esta nueva exploración en la síntesis de derivados de NOR-HALS permitió ampliar el conocimiento sobre nuevas alternativas y vías de transformación libres de catalizadores metálicos.

El patrocinio de la empresa Avanzare Innovación Tecnológica de La Rioja para la disposición de sus Laboratorios de Investigación y Desarrollo, así como la disponibilidad de sus productos, la de sus proveedores y el apoyo y colaboración de sus trabajadores fueron imprescindibles para llevar a cabo este estudio, junto con la ayuda del personal de La Universidad de La Rioja.

ABSTRACT

In recent decades, the increase in contamination by plastics is one of the most serious problems facing the environment. The excessive use of polymers hinders actions to minimize such pollution. In this sense, the aim of this Master's Thesis is to determine how it is possible to extend the useful life of polyester used for the manufacture of outdoor elements; avoiding or slowing the processes of photodegradation that suffers due to the incidence of ultraviolet radiation. This is expected to reduce the volume of plastic waste because of its frequent replacement due to the loss of its mechanical properties. Therefore, a study of the effectiveness of different UV stabilizer / absorber additives available in the market for their use in polymers was carried out.

The main focus is to extend the useful life of polyethylene terephthalate (PET) for the subsequent manufacture of fibers. When working with this material, very high melting temperatures are required to carry out the extrusion and injection processes. However, the equipment available in the laboratory does not allow these temperatures to be easily reached, which makes it difficult to handle PET. For this reason, we finally worked with Polybutylene Terephthalate (PBT), since it offers lower melting temperatures, its mechanical properties are very similar to those of PET and both adapt to the need for protection with UV additives. In addition, when preparing PET fibers, large manufacturers use PBT *masterbatch* to introduce the necessary additives in the PET *composite*, so it is useful to determine the working conditions with PBT.

The tests were based on determining the conditions and parameters of addition (dosage, temperature, etc.) of the different additives in the polyester, until evaluating their effectiveness. Therefore, mechanical tensile and bending tests were carried out on PBT specimens with 6 different additives such as ZnO nanoparticles, ZnO nanoparticles modified with trialkoxysilanes, benzocyanones and triazines. Subsequently, the samples were analyzed after undergoing accelerated aging, to determine which additive was more effective against radiation on the polymer matrix.

Consequently, the results obtained showed that the additives ZnO modified with trialkoxysilane called "AvanSi-60" and "UV-1577" of the triazine family had better performance with the polymer at a suitable dose of 1% by weight, since the numerical results of the tests (flexion, traction and elongation) determined a greater resistance to mechanical stress before and after 168 hours (7 days) of exposure to UV radiation (and also high temperatures and humidity).

Additionally, in this work, the development of possible alternatives for UV stabilizing additives such as the NOR-HALS type (hindered alkoxyamines) in the absence of metal salt catalysts was initiated to achieve an easily scalable and more environmentally friendly reaction. Specifically, two independent reactions were performed from tetramethylpiperidine-oxyl (a derivative of the TEMPO structure) and dicumyl peroxide in equimolar ratio in order to achieve methylation in the structure of TEMPO under aerobic conditions. The first reaction was carried out at 120 ° C in acetic acid. The second reaction was carried out in hexane at 62 ° C. The samples of the obtained product were analyzed under NMR and ESI, showing that there was a certain methylation to obtain the desired alkoxyamine, but with many other subproducts, so it is not a good reaction for scaling, at least for the moment, because of its low yield and the necessity of a complex purification process. Concluding that this new exploration in the synthesis of NOR HALS allowed to expand the knowledge on new alternatives and transformation routes free of metallic catalysts.

The sponsorship of the company Avanzare Innovación Tecnológica of La Rioja for the disposition of its Research and Development Laboratories, as well as the availability of its products and the support and collaboration of its workers were essential to carry out this study, together with the help of the staff of the University of La Rioja.

NOMENCLATURA Y SIGLAS

| | |
|------------------|---|
| δ : | desplazamiento químico |
| eV: | electronvoltio |
| ESI | Espectrometría de Ionización por Electrospray |
| EVA: | copolímero de etileno y acetato de vinilo |
| H ⁺ : | catión hidrógeno, denominado protón |
| HOAc: | ácido acético |
| ISO: | Organización Internacional de Normalización |
| LDPE: | polietileno de baja densidad |
| [M+H]: | masa de ion positivo en espectrometría de masas |
| m/z: | relación entre masa y carga de los iones en espectrometría de masas |
| PA6: | poliamida 6 |
| PBT: | poli(terefetalato de butileno) |
| PET: | poli(terefetalato de etileno) |
| PVC: | policloruro de vinilo |
| QUV: | ensayo de envejecimiento acelerado |
| RMN: | resonancia magnética nuclear |
| RPE: | resonancia paramagnética electrónica |
| RSE: | resonancia de spin electrónico |
| Tg: | temperatura de transición vítrea |
| TLC: | cromatografía de capa fina |
| TPO: | poliolefinas termoplásticas |
| UV: | radiación ultravioleta |

UVA: radiación ultravioleta de 315 a 400 nanómetros

GLOSARIO

| Término | Definición |
|---|--|
| AvanSi-60: | denominación de nanopartículas de óxido de zinc modificadas con trialcoxisilanos, sintetizadas en la empresa Avanzare Innovación Tecnológica. |
| Av-nano Extender: | denominación de nanopartículas de óxido de zinc modificadas con trialcoxisilanos, sintetizadas en la empresa Avanzare Innovación Tecnológica. |
| Av-nano Z: | denominación de nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas en la empresa Avanzare Innovación Tecnológica. |
| <i>Band gap</i> : | diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un sólido aislante o semiconductor. |
| <i>Composite (o resinas compuestas)</i> : | materiales sintéticos mezclados heterogéneamente formando un compuesto, están formados por moléculas de elementos variados. |
| DCP: | peróxido de dicumilo, es un compuesto orgánico empleado como iniciador en polimerización por radicales libres debido a su facilidad de descomponerse mediante la acción del calor. |
| HALS: | aminas restringidas estabilizadoras de luz ultravioleta. |
| <i>Masterbach</i> : | dispersiones de pigmentos en forma de finísimas partículas incorporadas a un soporte plástico igual al de la resina a colorear o bien un soporte compatible con ella. |
| NOR-HALS: | estabilizadores de radiación ultravioleta de amina restringida con alcoxiamina. |

| | |
|----------------|---|
| <i>Pellet:</i> | denominación genérica, utilizada para referirse a pequeñas porciones de material aglomerado. |
| pKa: | constante de acidez de un compuesto en escala logarítmica. |
| TEMPO: | tetrametilpiperidina-N-oxilo, es un compuesto heterocíclico sólido de color rojo anaranjado que contiene un radical estable en su estructura. |
| UV-1164: | absorbedor ultravioleta 2-(4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(octyloxy)phenol. |
| UV-1577: | absorbedor ultravioleta 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy)phenol. |
| UV-3638: | absorbedor ultravioleta 2,2'-(1,4phenylene)bis(4H-3,1-benzoxacin-4-one). |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Marco medioambiental

Los polímeros sintéticos en la actualidad forman parte de los materiales más abundantes en el mundo debido a su extensa diversidad de usos, lo que conlleva a incrementar día a día su masiva producción. Como es sabido, la contaminación por plásticos es uno de los mayores problemas que tiene el medio ambiente y cada vez la lucha por limpiar la corteza terrestre de desechos generados por estos polímeros se vuelve más difícil al tratarse de uno de los materiales con mayor tiempo de vida sin descomponerse.

Uno de los plásticos que mayormente se producen son los de tipo poliéster como el de poli(tereftalato de etileno PET, cuyas cifras de consumo en el mundo son de aproximadamente 26 millones de toneladas al año y de éstas, 20 millones son procesadas como fibras por la industria textil, cuyos desechos se acumulan de manera inapropiada aumentando el volumen de contaminación.¹ El PET puede tardar entre 100 a 1000 años hasta su total degradación, debido a su elevada resistencia a la descomposición bacteriana y a la corrosión por agentes químicos y ambientales.

Las alternativas existentes para intentar disminuir la contaminación por plásticos incluyen el manejo de desechos y reciclaje, ya sea por degradación térmica (incineración) o por degradación fotoinducida; sin embargo, estos procesos pueden ser costosos y generan más contaminantes químicos como emisiones tóxicas y partículas en suspensión en el aire.

De acuerdo con la Legislación consolidada de residuos y suelos contaminados de España,² desarrollar y comercializar productos aptos para usos múltiples que sean técnicamente duraderos potencia sustancialmente la minimización de desechos contaminantes. Además, las acciones para el manejo de desechos sólidos establecen que la fabricación de productos más duraderos es una solución de primera prioridad (Tabla 1):

Tabla 1. Soluciones: Prioridades sugeridas para el manejo de desechos sólidos.³

| Primera prioridad | Segunda prioridad | Última prioridad |
|--|---|--|
| Prevención primaria de la contaminación y los desechos | Prevención secundaria de la contaminación los desechos | Manejo de los desechos |
| <p>Hacer productos más duraderos y fáciles de reparar, que se reciclen o se reutilicen.</p> <p>Cambio en los procesos industriales para eliminar el empleo de productos químicos perjudiciales.</p> <p>Comprar productos diferentes.</p> | <p>Reutilizar productos.</p> <p>Reparar productos.</p> <p>Reciclar.</p> <p>Transformar en abono</p> <p>Comprar productos reutilizables y reciclables.</p> | <p>Tratar los desechos para reducir la toxicidad.</p> <p>Incinerar los desechos.</p> <p>Enterrar los desechos en terrenos baldíos.</p> <p>Liberar los desechos en el medio ambiente por dispersión o dilución.</p> |

Se estima que en una sociedad con mínimo desecho, el 60-80% del desecho sólido podría eliminarse por medio de la reducción, reutilización y reciclado. El 20-40% remanente de tales desechos debería ser entonces tratado para reducir su toxicidad y el resto debería ser incinerado o enterrado en condiciones cuidadosamente reglamentadas. Actualmente el orden de prioridades mostrado en la Tabla 1 no se lleva a cabo en la mayoría de los países, fundamentalmente porque los costes de producir y tratar estos residuos no se incluyen en el precio de mercado de los productos.² Sin embargo, si se analizara el ciclo completo del producto resultaría menos costoso reducir el consumo de plásticos (con el uso de productos más duraderos), que el manejo y eliminación de los desechos contaminantes.

El diseño de materiales poliméricos más duraderos implicaría un reemplazo menos frecuente de estos elementos, ayudando a que el usuario

no se vea obligado a consumirlos cada vez más, consiguiendo una disminución del impacto medioambiental.

En la actualidad, se están diseñando productos con mayor durabilidad; por ejemplo, aunque se están produciendo neumáticos con una vida media de 97,000 kilómetros, los investigadores creen que se puede aumentar al menos a 160,000 kilómetros.³ Del mismo modo, se busca prolongar la vida útil de los polímeros expuestos a rayos ultravioleta y que estos puedan soportar más horas de exposición a la radiación sin degradarse. El uso de aditivos químicos en los polímeros es la solución más viable para contrarrestar este proceso.

1.2 Antecedentes

Para ralentizar los procesos de fotodegradación que tienen lugar en los polímeros, se emplean aditivos que actúan como absorbedores de radiación ultravioleta. Sin embargo, en ciertos polímeros como los de tipo poliéster, estos aditivos no consiguen evitar la disminución de ciertas propiedades mecánicas por efecto de la exposición UV. Así, por ejemplo, las fibras de poli(tereftalato de etileno) PET, que se pueden encontrar en el mercado y que contienen estabilizantes de radiación ultravioleta, pierden un 50% de su resistencia a la tracción después de una exposición de 1000 horas a la luz ultravioleta. Tales fibras son: Radyarn®, Soleil 1000, Trevira®, etc.⁴

Generalmente, las soluciones existentes para aumentar la vida útil de las fibras implican un recubrimiento externo del polímero o bien la introducción de partículas en la matriz polimérica. Para el recubrimiento externo, se utilizan films o esmaltes, con partículas inorgánicas o benzotriazoles. Sin embargo, aunque esta estrategia es la más sencilla y económica, presenta varias desventajas; ya que si el recubrimiento no es homogéneo (mala incorporación en la superficie del material), puede ocurrir que el tratamiento pierda su actividad si la pieza polimérica se somete al desgaste y a la abrasión, o bien que se produzca una reducción en las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción y a la flexión.

La adición de partículas inorgánicas, tales como estabilizantes UV, en la mezcla polimérica es una alternativa para mejorar la duración y efectividad del tratamiento. Sin embargo, también conlleva riesgos, ya que debido a la actividad fotocatalítica de estos absorbentes UV se puede producir un deterioro de la integridad del polímero durante el proceso de extrusión. Además, suelen existir problemas con la dispersión de las partículas en la matriz polimérica, ya que se generan agregados que no pueden dispersarse correctamente.⁴

Las aminas restringidas estabilizadoras de luz UV (HALS) constituyen una familia de estabilizadores de alta duración, que son capaces de atrapar los radicales libres formados durante los procesos de fotooxidación de los plásticos, de manera que evitan o ralentizan la fotodegradación de los mismos. Las HALS son empleadas ampliamente como aditivos poliméricos en aplicaciones en exterior, principalmente como recubrimientos o films. Sin embargo, se pueden encontrar problemas similares a los ya mencionados anteriormente, si por el contrario se introducen en la matriz polimérica, porque se generarán fácilmente aglomerados si no se lleva a cabo una buena dispersión. Además, a pesar de la gran utilidad de estos aditivos, existe una limitación importante en el uso de las HALS como estabilizantes UV en el caso de trabajar con PET, ya que no se pueden emplear debido a su acidez, ya que se desactivan en presencia de los grupos ácidos de este polímero, no pudiendo evitar que éste se degrade. Por lo tanto, resulta de gran interés disponer de un aditivo que sea capaz de proteger las fibras de poliéster de manera eficaz frente a la degradación UV.⁴

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Prolongar el tiempo de vida útil del polímero poli(tereftalato de etileno) para contribuir a la reducción de contaminación ambiental evitando la reposición continua de los productos fabricados con este material, por perder con rapidez gran parte de sus propiedades mecánicas.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar el poliéster mediante técnicas de transformación por extrusión e inyección para determinar sus propiedades físicas y mecánicas.
- ❖ Realizar ensayos para medir propiedades mecánicas del polímero, tras la incorporación de aditivos absorbentes de radiación ultravioleta propia y disponible comercialmente, para comprobar cómo influyen en las propiedades mecánicas de termoplásticos.
- ❖ Evaluar la dosis de aditivación más conveniente en la incorporación de las partículas en la matriz polimérica durante el proceso de extrusión.
- ❖ Desarrollar y sintetizar experimentalmente un nuevo aditivo estabilizante de radiación UV de tipo NOR-HALS mediante la metilación de tetrametilpiperidina-N-óxido en ausencia de catalizadores metálicos.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Poli(tereftalato de etileno) PET

El poli(tereftalato de etileno) es un polímero de tipo poliéster, con estructura lineal que pertenece a la familia de los termoplásticos, es decir, aquellos materiales que pueden ser moldeados cuando se calientan, cualidad que les permite repetir este proceso varias veces. Si bien éste material se utiliza para materiales desechables o de rápido consumo, también se utiliza para objetos o elementos funcionales donde se pretende que tengan larga duración o vida útil para simplificar la vida cotidiana de los seres humanos. Una de las características principales de este polímero además de su amplia disponibilidad de fabricación son sus propiedades físicas de resistencia mecánica, flexión y elasticidad que permiten su adaptación a determinadas formas. La fibra de PET tiene una excelente resistencia al pliegue, buena resistencia a la abrasión y se puede tratar con resina reticulante para impartir propiedades permanentes de lavado y desgaste.⁵

3.1.1 Química y propiedades

El PET tiene alta dureza, la rigidez de sus cadenas poliméricas le brinda alta resistencia mecánica, tenacidad, resistencia a la fatiga (hasta 150-175°C), resistencia hidrolítica y le confiere además buenas propiedades dieléctricas. Tiene una temperatura de transición vítrea T_g relativamente baja (PET amorfo T_g = alrededor de 67°C PET cristalino T_g = alrededor de 81°C). Las unidades que el monómero repetitivo contiene son: $C_{10}H_8O_4$ con un peso molecular de 192.17 g/mol.^{5,6,7,8}

El PET puede sintetizarse mediante dos síntesis diferentes. Una vía (la más antigua), es a partir de la trans-esterificación entre el dimetil tereftalato y etilenglicol, obteniéndose metanol como subproducto. En una primera etapa la reacción se ejecuta a 150-200°C con destilación y eliminación continua de metanol. El segundo paso es una polimerización donde la temperatura se eleva

a 260-290°C y se lleva a cabo la eliminación del exceso de etilenglicol hasta que se obtiene un peso molecular promedio de 20,000 g/mol.⁷

Una segunda síntesis, menos contaminante que la anterior, consiste en la esterificación directa del ácido tereftálico con etilenglicol (Fig. 1), donde se obtiene agua como subproducto de eliminación. Las etapas de polimerización ocurren a temperaturas similares que la reacción anterior, sin embargo se dan en menos tiempo, lo que minimiza los costos de producción. La polimerización se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores para la obtención de pesos moleculares aceptables. Comúnmente se utiliza trióxido de antimonio, con el que se obtiene un grado de esterificación del 90%.⁵

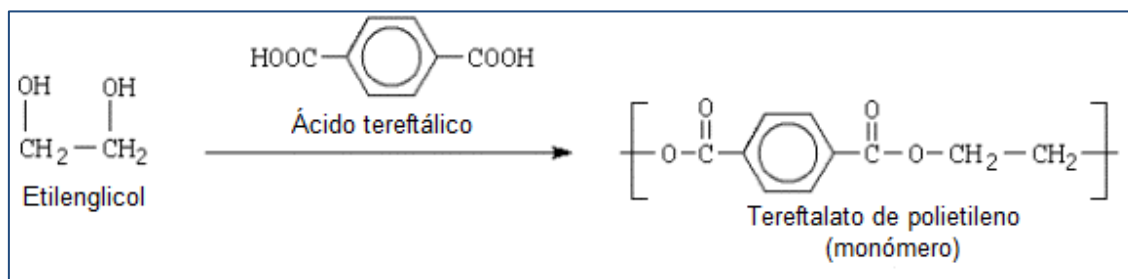


Figura 1. Esquema de reacción de síntesis de PET.

El anillo aromático acoplado con la cadena alifática corta hace que el polímero sea una molécula rígida en comparación con otros polímeros alifáticos tales como poliolefina o poliamida. La falta de movilidad segmentaria en las cadenas de polímero da como resultado una estabilidad térmica relativamente alta. Un polímero PET de calidad textil tendrá un número promedio de 100 unidades repetidas por molécula, de modo que la longitud extendida de la cadena típica del polímero sea de aproximadamente 100 nm. Los niveles más altos de polimerización producen fibras de mayor resistencia, pero la viscosidad del fundido y la estabilidad de la masa fundida incluso a pequeñas cantidades de humedad provocan la hidrólisis.⁹

3.1.2 Degradación del PET

El proceso de degradación del PET depende de la naturaleza de sus propiedades físicas, de su composición química y de la magnitud de las fuerzas intra e intermoleculares, es decir, sus enlaces de valencia

primarios y secundarios presentes en el polímero. La degradación puede darse mediante la influencia de factores térmicos, químicos, mecánicos, radiactivos y bioquímicos y provoca el deterioro de las propiedades mecánicas de los polímeros. La degradación se produce debido a los cambios que acompañan a la cadena principal o grupos laterales del polímero. Es un proceso químico que afecta no solo a la composición química sino también los parámetros físicos tales como el color del polímero, conformación de la cadena, peso molecular, distribución del peso molecular, cristalinidad, flexibilidad de la cadena, reticulación (entrecruzamiento), ramificación, tamaño y forma. La naturaleza de los enlaces débiles y grupos terminales en los polímeros, que contribuye a su estabilidad, se ve afectada por este proceso.⁹

La degradación se inicia en las unidades terminales con posterior despolimerización. La exposición de materiales poliméricos a factores ambientales durante un cierto período de tiempo dará lugar al deterioro de las propiedades físicas, químicas, térmicas y eléctricas. El grado de deterioro de estas propiedades depende del grado de degradación y la naturaleza de los procesos químicos involucrados durante la descomposición. La degradación puede ser considerada como un tipo de modificación de la cadena del polímero que puede implicar a la cadena principal o a la cadena lateral. Esta modificación podría suponer la ruptura de enlaces de valencia primaria que conducen a la disminución del peso molecular, la reticulación, la ciclación y, por lo tanto, este tipo de escisión podría ser irreversible. El PET también se puede ver afectado por reacciones de degradación inducidas por estrés cuando se somete a estrés mecánico.⁵

La fotodegradación o degradación inducida por luz ultravioleta conduce a reacciones de radicales libres que afectan la estructura polimérica. Esta reacción genera la rotura de la cadena y los procesos químicos que involucra son análogos a los procesos de Norrish de tipo I y II, provocando que el polímero sea quebradizo y sufra decoloración. Este proceso es bastante rápido, y los grupos terminales hidroxilo y carboxílico junto con el monóxido de carbono son los productos principales de la fotodegradación.⁵

Cuando el polímero se encuentra bajo la incidencia prolongada de radiación UV, el grupo carbonilo de la estructura acepta un fotón formándose un estado excitado¹⁰ que se fragmenta por el enlace con el carbono en posición α y consecuentemente se obtienen dos fragmentos con sus respectivos radicales. El radical acilo pierde una molécula de monóxido de carbono, formando un nuevo radical de carbono con el otro carbono α . En este mismo proceso puede ocurrir la abstracción intramolecular fotoquímica de un hidrógeno y (desplazamiento de un átomo de hidrógeno en la posición γ) por el compuesto de carbonilo excitado para producir el birradical como un fotoproducto primario^{11,12} (Figura 2):

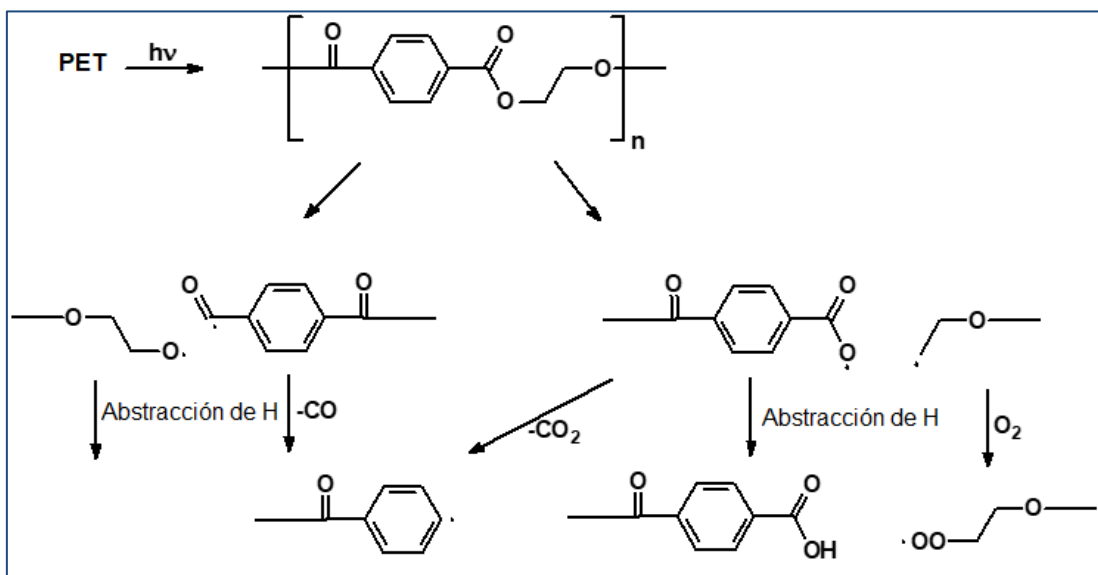


Figura 2. Mecanismo de fotodegradación del PET.¹³

3.2 Aditivos absorbedores y estabilizadores de luz UV

3.2.1 Óxido de Zinc

Las *nanopartículas de óxido de zinc* son ampliamente conocidas como absorbedores de la radiación ultravioleta. Esta absorción depende del tamaño de partícula. Se alcanzan niveles óptimos de absorbancia de 20-30 nm, sin embargo, normalmente se usa en un rango de tamaño de partícula de 20-200 nm.¹⁴ Las nanopartículas de ZnO tienen la propiedad de absorción de luz UV, además de presentar transparencia en el espectro de luz visible.

Esta particularidad, ha resultado de mucho interés en la preparación de nanocompuestos con protección UV, puesto que pueden presentar propiedades de protección UV superiores a los compuestos HALS a niveles de concentración adecuados.¹⁵ El ZnO presenta un amplio *band gap* (3.37 eV) y propiedades de absorbancia a una longitud de onda alrededor de 380 nm¹⁶ que proporciona protección a materiales que están a la intemperie. Además, el ZnO mejora propiedades como resistencia al calor, resistencia mecánica, resistencia al agua y al fuego.¹⁶ El ZnO utilizado para los ensayos en los polímeros de este estudio es producido por Avanzare, denominado “Av-nano Z” (Fig.3):

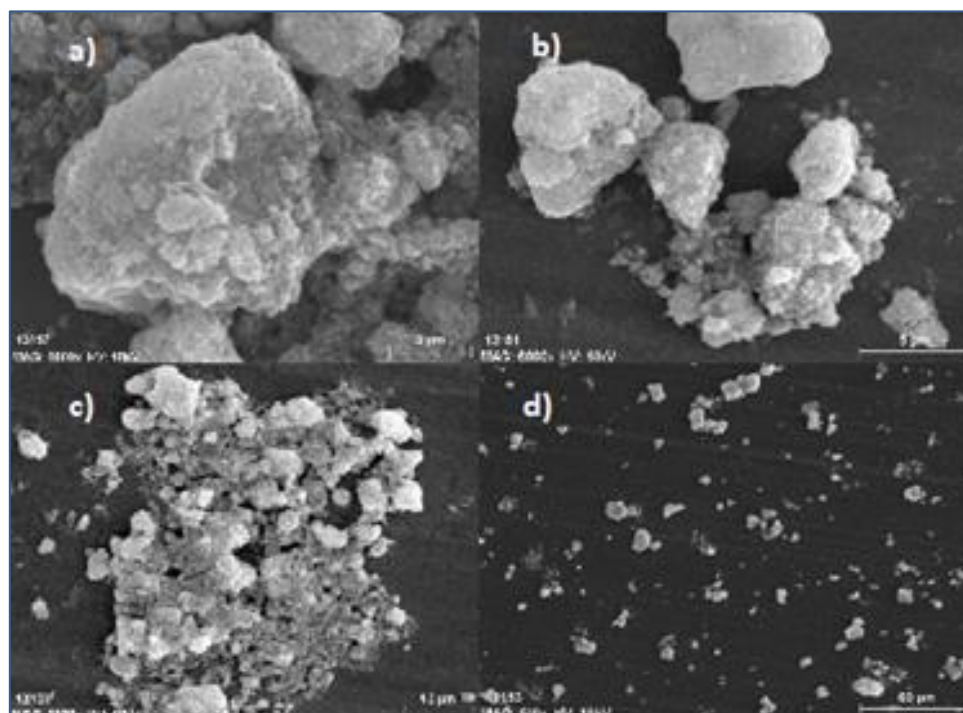


Figura 3. Imágenes obtenidas en Avanzare mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de clústeres de nanopartículas de ZnO “Av-nanoZ” sintetizadas por Avanzare a escalas: a) 3 μm, b) 5 μm, c) 10 μm y d) 60 μm.

Otras nanopartículas en estudio son ZnO “Av-nano Extender” (Fig. 4) y “AvanSi-60” fabricados también en la planta de producción de Avanzare. Estos aditivos poseen una naturaleza química diferente respecto al antes mencionado, ya que tienen una modificación superficial con silano el cual es anclado al ZnO como trialcóxisilanos (Fig. 5).

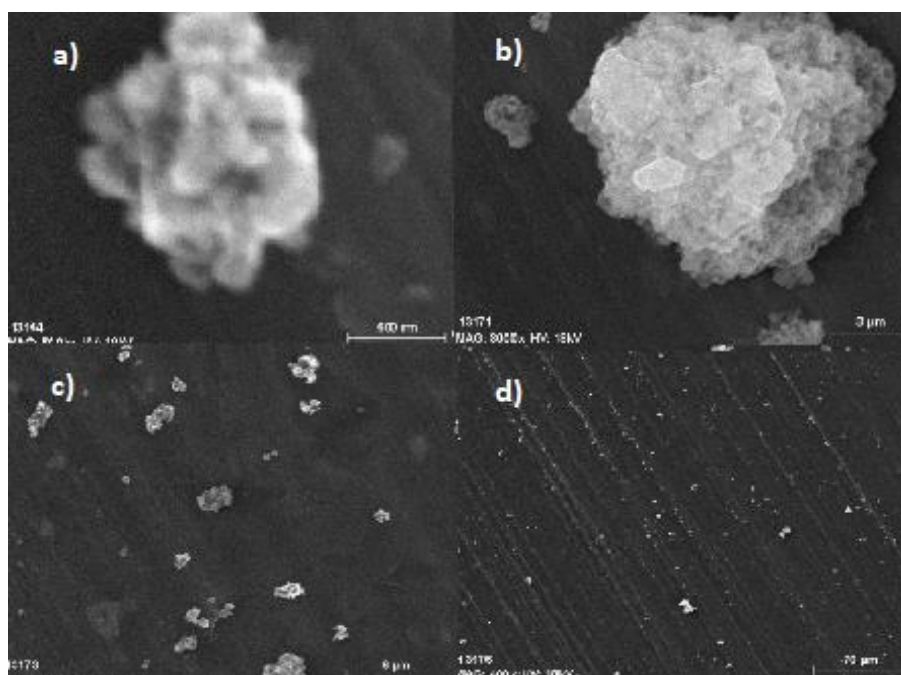


Figura 4. Imágenes de SEM obtenidas en Avanzare, de aglomerados de nanopartículas de ZnO “Av-nano Extender” a escalas: a) 600 nm, b) 3 μm, c) 5 μm y d) 70 μm.

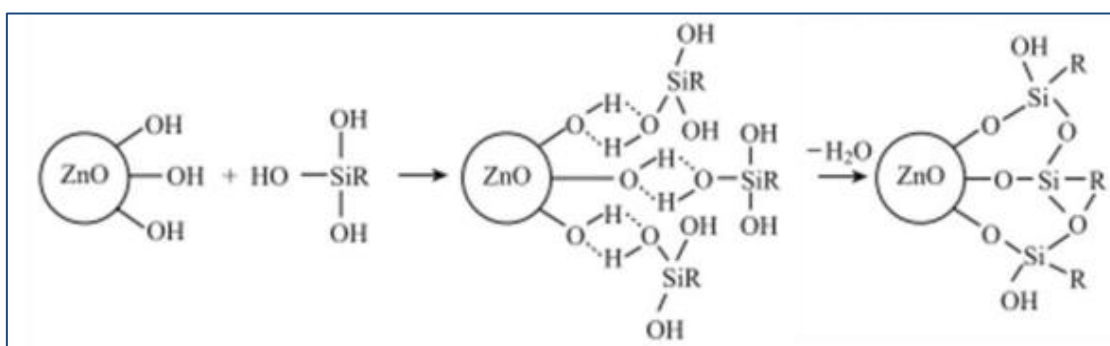


Figura 5. Modificación superficial del ZnO con agente de acoplamiento tipo silano.¹⁷

3.2.2 HALS

Las aminas restringidas estabilizadoras (HALS) son un subgrupo cada vez más importante dentro de los absorbedores y estabilizadores de luz UV, ya que son muy eficientes contra el calor y la degradación inducida por la luz hacia los polímeros. Se considera que su alta eficacia se origina a partir de un conjunto complejo de reacciones. En 1989 Denisov introdujo un mecanismo donde la amina precursora se oxida al radical nitróxido correspondiente a través de una reacción inicial con un hidroperóxido o radicales con centros de oxígeno. El radical nitróxido luego consume radicales centrados en el carbono,

formando así una alcoxiamina. Este mecanismo posteriormente fue llamado ciclo Denisov.^{18,19} El ciclo Denisov sugiere que el radical nitróxido puede reaccionar con un radical polimérico para formar una especie de alcoxiamina, con un radical alcoxilo para formar la especie de oxiaminoéter, o con un radical peroxilo que da como resultado una especie de trióxido. Posteriormente, la alcoxiamina puede reaccionar con un radical peroxilo que forma nitróxido junto con productos de cetona y alcohol. Los oxiaminoéteres experimentan una reacción de transferencia de hidrógeno intramolecular que conduce a una hidroxilamina y una cetona. Este trióxido reacciona con un alcohol secundario formando una hidroxilamina, una cetona y una especie de hidroperóxido a través de un mecanismo concertado que implica un estado de transición anular de seis miembros. Posteriormente, la hidroxilamina se convierte de nuevo en el nitróxido correspondiente mediante transferencia de hidrógeno a un radical alquilo, alcoxilo o peroxilo. Una posible reacción secundaria, la reformación de una amina de tipo HALS, se produce mediante la donación de hidrógeno al radical aminílico, producto de la descomposición directa de la especie trióxido en radicales aminilo, hidroxilo y dioxígeno.¹⁸ Las reacciones y productos de este ciclo se muestran en la Fig. 6.

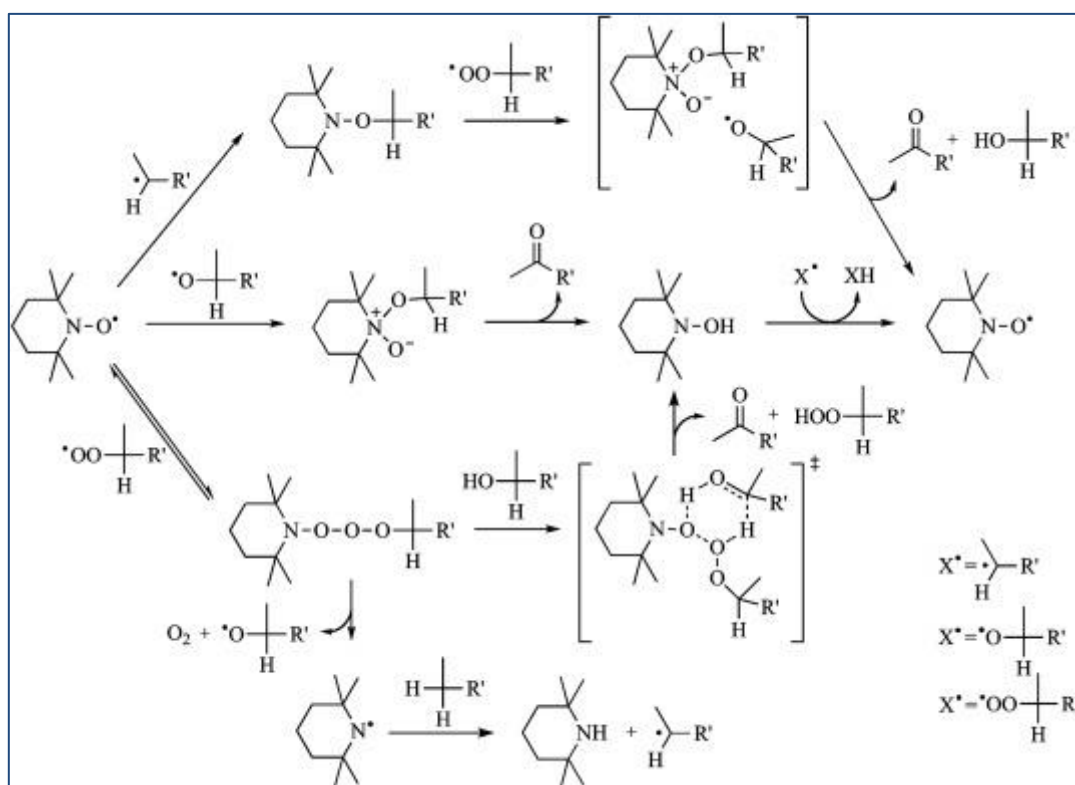


Figura 6. Mecanismo de reacción de HALS adaptado por Klampfl C. (Advances in the determination of hindered amine light stabilizers), 2016.¹⁸

Las HALS pueden subdividirse en:²⁰

- ❖ Monoméricas: Presentan una estabilidad térmica limitada y alta tendencia a migrar a la superficie debido a que tienen pesos moleculares y punto de fusión bajos, además pueden impartir color al sustrato.
- ❖ Poliméricas: Tienen un peso molecular mayor y presentan menor migración a la superficie.
- ❖ No interactivas: Del tipo aminas terciarias que minimizan la interacción con otros componentes de la formulación (pigmentos y rellenos), evitando reacciones laterales.
- ❖ Combinaciones con absorbedores de luz UV: Particularmente con triazinas. Sin embargo, no hay un mecanismo exacto que describa como se lleva a cabo la correlación observada en el desempeño de las formulaciones que las contienen.

3.2.3 NOR-HALS

Las NOR-HALS (estabilizadores de amina restringida con alcóxiamina) son nuevos aditivos absorbedores de luz UV, también conocidos como la ‘última generación de HALS’. Estos compuestos presentan mayor estabilidad frente a ambientes muy ácidos que los HALS tradicionales y se utilizan en recubrimientos con más larga duración y exposición ante la degradación.²¹ A diferencia de las HALS, las aminas restringidas con alcóxiaminas son no-básicas, poseen un pKa en torno a 4.6 en comparación con los valores que presentan las HALS normales (pKa 7–10)²², y por tanto no se desactivan en presencia de polímeros ácidos. Las HALS en cambio actúan como una base y por lo tanto son neutralizadas en presencia de ácidos, perdiendo su habilidad para formar el radical nitroxilo, que es el que interviene en el proceso radicalario para evitar la fotodegradación. Por lo tanto, la ventaja de las NOR-HALS es que pueden ser empleadas como aditivos protectores de UV con polímeros “ácidos” como el PET. El rendimiento de estos aditivos se ha comparado favorablemente con estabilizadores de benzofenona y cianoacrilato en PVC, así como también con los del tipo benzotriazol y la mayoría de los

HALS convencionales.²³ Las NOR-HALS poseen un grupo O-metilo que se obtiene generalmente por metilación de un radical N-oxilo. Las NOR-HALS se sintetizan a partir de una amina impedida con un N-oxilo en la estructura, por ejemplo tetrametilpiperidina-N-oxilo (TEMPO), combinando peróxido de hidrógeno y una sal de metal de transición (como catalizador). La descomposición del peróxido se realiza en presencia de dimetilsulfóxido (Fig. 7).^{24, 25}

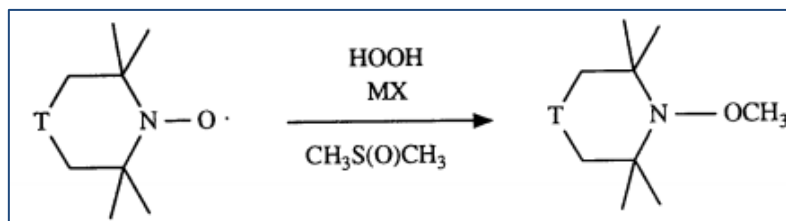


Figura 7. Síntesis de NOR-HALS patentado por CIBA-GEIGY AG29. Donde, T: -C(O)- o CH(OH)- y MX: una sal de metal de transición en descomposición de peróxido.

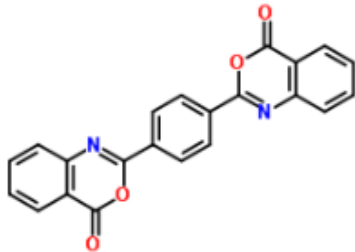
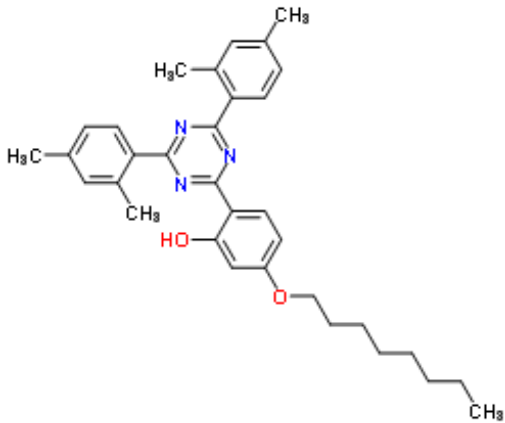
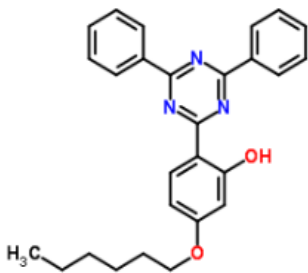
Algunos de los problemas que tiene el uso de NOR-HALS es que su disponibilidad en el mercado es limitada y el alto costo que poseen genera un inconveniente para hacer uso de ellos. Asimismo, es un aditivo poco desarrollado y el estudio en fibras poliméricas de PET es escaso; puesto que sus aplicaciones principales están destinadas a plásticos agrícolas basados en copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) y polietileno de baja densidad LDPE. También se emplean en policloruro de vinilo PVC rígido y flexible, poliolefinas termoplásticas TPO para uso automotriz, revestimientos y selladores que tienen un mayor importe económico.^{26, 27}

3.2.4 Aditivos comerciales seleccionados

Comercialmente se encuentran absorbedores de luz UV, tales como las *benzoxacinas* (por ej. UV-3638), pertenecientes a la familia de compuestos nitrogenados cíclicos (Tabla 2), con una alta absorción de UV, buena estabilización para poliéster y policarbonatos, por lo que es aplicable para fibras y películas de PET según los fabricantes.²⁸ Por lo general los fabricantes de estos aditivos lo sintetizan a un tamaño de partícula menor a 75 micrones ya sea en forma *pellet*, granular o polvo con un olor característico a amina.³⁶

También existen otros aditivos fotoestabilizantes de tipo *triazinas* (UV-1164, UV-1577 por ej.), oxanilidas y cianoacrilatos entre otros.

Tabla 2. Estructuras de compuestos estabilizadores de luz UV comerciales.^{29, 30, 31, 32}

| Estructura química | Descripción |
|---|--|
|  | <p>UV-3638</p> <p>2,2'-(1,4phenylene)bis(4H-3,1-benzoxacin-4-one)</p> <p>$C_{22}H_{12}N_2O_4$</p> <p>Punto de fusión: 315°C</p> <p>Polvo blanco</p> |
|  | <p>UV-1164</p> <p>2-(4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(octyloxy)phenol</p> <p>$C_{33}H_{39}N_3O_2$</p> <p>Punto de fusión: 89.7-90.7°C</p> <p>Polvo ligeramente amarillo</p> |
|  | <p>UV-1577</p> <p>2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy)phenol</p> <p>$C_{27}H_{27}N_3O_2$</p> <p>Polvo amarillento</p> <p>Punto de fusión: 147.6–148.3°C</p> |

4. MATERIALES Y REACTIVOS

Los ensayos realizados para las pruebas de flexión, tracción, envejecimiento acelerado y las reacciones de síntesis se llevaron a cabo en los Laboratorios de la empresa Avanzare, proporcionando el equipo, implementos y la materia prima necesarios para llevar a cabo este trabajo.

4.1 Materiales para las pruebas mecánicas con aditivos

Se utilizaron como aditivos absorbedores/estabilizadores de luz UV, nanopartículas de ZnO, denominadas “Av-nanoZ”, “Av-nano Extender” y “AvanSi-60” proporcionadas por la empresa Avanzare. También se ensayaron aditivos de benzoxacinas conocidos comercialmente como “UV-3638”, y triazinas que se encuentran comercialmente como “UV-1164” y “UV-1577”. Se utilizó granza de poliamida PA6 para conocer el manejo de los equipos y realizar las primeras pruebas comparativas del comportamiento de los polímeros en el proceso de extrusión y aditivación de los productos en polvo. Posteriormente se realizaron pruebas con PET, pero las temperaturas de la extrusora e inyectora no permitieron manejar correctamente el polímero por lo que fue descartada la opción de utilizar PET. Finalmente se llevó a cabo todo el estudio con PBT amorfo color blanco en granza, específicamente Ultradur® B550 FC.

4.2 Reactivos para la reacción de síntesis de NOR-HALS

Para llevar a cabo la reacción se utilizó 1 g de tetrametilpiperidina-N-oxilo (TEMPO) + 1.57 g de peróxido de dicumilo en 20 ml de ácido acético. En una segunda prueba de síntesis se emplearon los mismos reactivos y cantidades pero utilizando hexano como medio de reacción. Se utilizaron únicamente reactivos con 99.99% de pureza para minimizar los errores en la exactitud de los análisis. Para neutralizar el pH del producto final de la reacción en medio ácido se utilizó solución de NaOH a elevada concentración. En los procesos de separación de las fases se utilizó también hexano para realizar la

extracción y para la cromatografía de capa fina TLC se utilizó mezcla de etanol-hexano (1:1.5) como eluyentes.

5. METODOLOGÍA

5.1 Caracterización del polímero para los ensayos mecánicos del polímero con aditivos

Se caracterizó los materiales poliméricos poliamida 6 -PA6- y poli(tereftalato de butileno) -PBT- haciendo uso de los métodos de caracterización descritos a continuación.

5.1.1 Proceso de Extrusión

La extrusora tiene como función fundir el polímero por efecto de altas temperaturas y de esta manera homogenizar las propiedades químicas del plástico a analizar. La extrusora dispone de un ordenador donde se colocan los parámetros de operación (rpm de alimentación, rpm de extrusión, temperaturas, presión, etc.), una tolva de alimentación que dosifica los gránulos del polímero, un tornillo transportador, sección de extrusión (husillos), cuba de enfriamiento y pelletizadora (Fig. 8). El polímero que es fundido sale en forma de hilo el cual es enfriado y finalmente cortado. En este estudio, se utilizó el modelo de extrusora Microlab Twin Screw (Fig. 9).

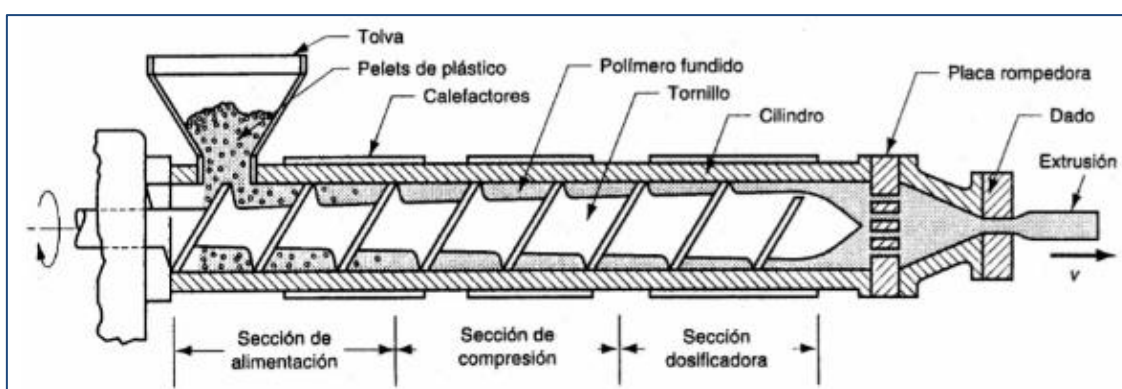


Figura 8: Disposición de las partes que componen la sección de extrusión.³³



Figura 9. Extrusora utilizada en el laboratorio para incorporar el aditivo al polímero.

La sección de extrusión (compuesta por la sección de alimentación, de compresión y sección dosificadora) trabaja a diferentes perfiles de temperaturas dependiendo de la naturaleza química del polímero y dispone de 5 secciones denominadas como Zone1, Zone2, Zone3, Zone4 y Die (salida).

El perfil de las temperaturas de extrusión de los polímeros fue:

-Para PET virgen:

Z1= 230°C, Z2= 255°C, Z3=260°C, Z4=260°C, Die=250°C.

-PA6 virgen y con aditivo (5 % en peso respecto a la cantidad de granza) fueron:

Z1= 150°C, Z2= 200°C, Z3=235°C, Z4= 250°C, Die=255°C.

-Para PBT virgen:

Z1= 225°C, Z2= 255°C, Z3=260°C, Z4=255°C, Die=248°C.

-Para PBT con aditivo (5%, 3% y 1% en peso respecto a la cantidad de granza):

Z1=220°C, Z2=248°C, Z3=248°C, Z4=240°C, Die=230°C.

Las temperaturas de extrusión para PBT con aditivo se disminuyeron ya que el ZnO modificó las propiedades reológicas del polímero, provocando que el PBT fundiera a más baja temperatura que en su estado puro. La efectividad de la incorporación de los aditivos sólidos bajo el procedimiento de extrusión, depende de la cantidad y la adecuada adherencia superficial del aditivo a los gránulos del polímero. Puesto que existen pérdidas considerables del aditivo que no se logra adherir (Fig. 10), se tuvo en consideración incorporar el aditivo

no adherido en una segunda pasada del polímero en la extrusora. Al hacer pasar dos veces el polímero en la extrusión se logró mayor homogeneidad en su estructura.



Figura 10. Aditivo no incorporado a PBT durante la primera pasada.

En el proceso de extrusión fueron consideradas las temperaturas de fusión del polímero por parte del fabricante (223°C temperatura de fusión del PBT Ultradur® B550 FC³⁴) con el objetivo de no exceder dicha temperatura evitando la degradación térmica. Además esta temperatura es necesaria para conocer los rangos adecuados a parametrizar en la sección de extrusión del equipo evitando atascamientos y deterioro.

Previo a la mezcla con aditivo, el polímero permaneció en estufa durante 24 horas (según especificación de hoja técnica del fabricante) ²⁹ para eliminar la humedad superficial. Este paso también se realizó para la segunda pasada de los pellets en la extrusora, pues estos salen con mucha humedad (por la cuba de enfriamiento de los hilos). La eficiencia del proceso de extrusión se realizó de acuerdo a los parámetros de la Tabla 3, controlando el tiempo de residencia del polímero en los husillos, para evitar la sobreexposición a las elevadas temperaturas y por consiguiente la termodegradación.

Tabla 3. Condiciones de extrusión del polímero

| | |
|------------------------------------|------------|
| Velocidad de alimentación en tolva | 29 rpm |
| Velocidad del extrusor | 32 rpm |
| Velocidad del peletizador | 2.89 m/min |

5.1.2 Proceso de inyección

El proceso de inyección tiene como función el termoconformado de polímeros, aplicándoles calor para alcanzar su punto de fusión, con el fin de rellenar el molde que permitirá obtener la forma deseada. El polímero dosificado se funde y es empujado por medio de un pistón a una determinada presión. Para la conformación de las probetas se utilizó el equipo AB Machinery 100 (Fig. 11).

El equipo permite mantener una misma presión de inyección, de manera que el peso de las probetas era el mismo para todas, homogenizando la cantidad de polímero en ellas, pues de acuerdo a ensayos realizados anteriormente el peso de las probetas depende de la presión del pistón sobre el polímero.³⁵ Al igual que en la extrusión, la temperatura de inyección puede variar de acuerdo al polímero. Las temperaturas fueron: 250°C para PA6 virgen y con aditivo y 280°C para PBT virgen y con aditivo.

Inicialmente se propuso la caracterización de probetas únicamente con PET, el cual es el polímero principal de este estudio; sin embargo, no se pudo continuar el proceso de inyección, ya que no fundía correctamente y al incrementar la temperatura a 300°C las probetas se rompían en el molde, por lo que se decidió trabajar con PBT cuyas temperaturas de fusión eran menores. Cabe mencionar que las probetas de PBT virgen (sin aditivos) sólo se lograron obtener sin haber pasado por proceso previo de extrusión, ya que si se hacía una pasada por la extrusora, el polímero se degradaba en exceso.

Los moldes utilizados fueron de dos tipos, uno, para realizar los ensayos de tracción y otro para los ensayos de flexión (Fig. 11). La cantidad de *pellet* utilizado fue de 250 g (del polímero extruído anteriormente) para obtener 12 probetas en total, 6 para los ensayos sin envejecimiento acelerado y 6 para después de la exposición UV.



Figura 11. Equipo de inyección y probetas de PBT para ensayos de flexión y tracción.

5.1.3 Ensayos de Tracción y Flexión

Los ensayos de tracción para evaluar las propiedades mecánicas del material se basaron en la norma ISO 527-4:1997 (Condiciones de ensayo para compuestos plásticos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras)³⁶ y el ensayo de flexión bajo la norma ISO 178:2010 (Determinación de propiedades de flexión).³⁷

La calibración del equipo (parámetro de fuerza, tiempo y desplazamiento de las mordazas a valores de cero) y las medidas de las probetas son indispensables para cada una de las pruebas. Para realizar la prueba de flexión, uno de los parámetros más importantes es la separación de la probeta respecto al soporte la cual debe estar a 64 mm. Se determinó además el espesor, la anchura y la longitud de las probetas para ambos ensayos. Dichas medidas se especificaron en el programa Trapezium X® -Software de prueba de materiales- (Fig. 12), donde posteriormente se recopilaban los datos obtenidos por medio del *Informe del ensayo*, los valores de Resistencia máxima, Elongación, Fuerza máxima realizada, % de Deformación, Tensión soportada por la probeta además de otros parámetros, pero que en este estudio únicamente se enfocará en los ya mencionados.

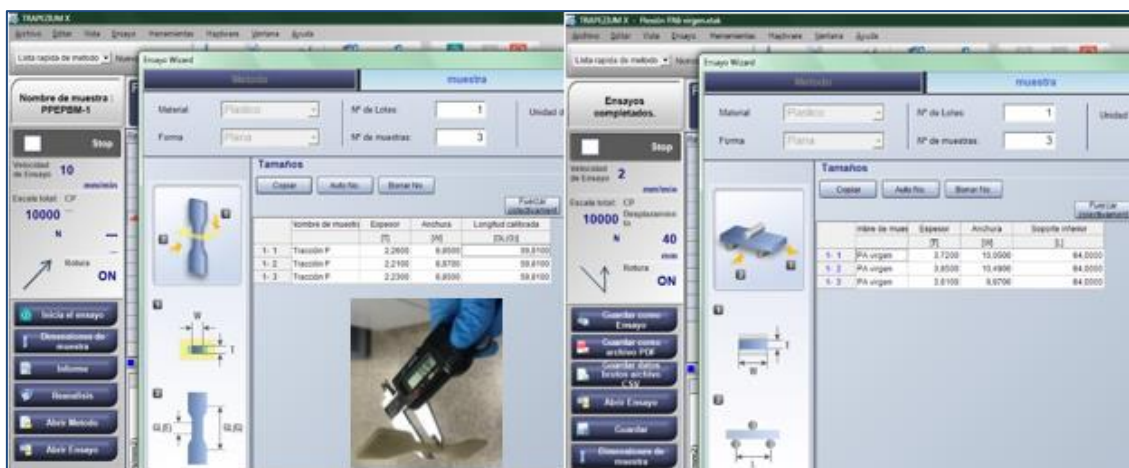


Figura 12. Parámetros para ensayos de Flexión y Tracción.

5.1.4 Ensayo de envejecimiento acelerado

Las pruebas de fotodegradación de las probetas se realizaron en el equipo de envejecimiento acelerado QUV (*Accelerated Weathering Tester*), los parámetros de trabajo fueron basados en una combinación de humedad, calor y exposición a radiación, cuyo parámetro fue fijado a la longitud de onda corta de luz ultravioleta que causa más daños. Se utilizaron 3 probetas para la prueba de flexión y 3 probetas para la prueba de tracción (Fig. 13). El periodo de exposición de las probetas fue de 168 horas (7 días) en las condiciones descritas en la Tabla 4:

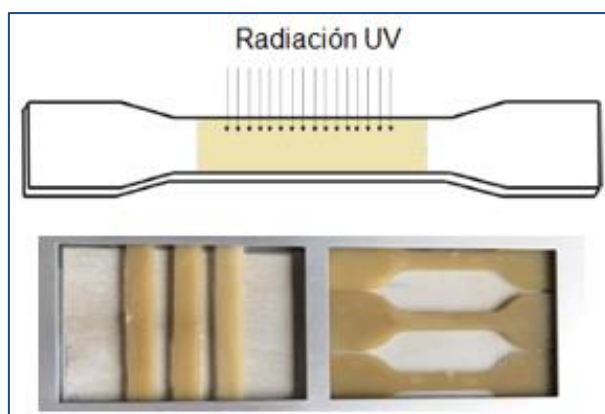


Figura 13. Esquema de la incidencia de la radiación UV y disposición de las probetas en la cámara de envejecimiento.

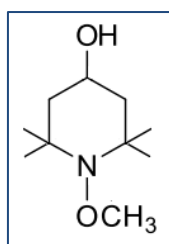
Tabla 4. Condiciones de exposición de las probetas.³⁸

| Envejecimiento artificial acelerado con lámparas UVA-340 | | | | |
|---|----------------------------------|-------------------|---|--|
| N° de ciclo | Periodo de exposición | Tipo de lámpara | Irradiancia | Temperatura del panel negro |
| 2 | 8 h en seco | UVA-340 (tipo 1A) | $0.76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \times \text{nm}^{-1}$ a 340 nm | $50^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ |
| | 0.25 h de pulverización con agua | - | Lámpara UV apagada | No regulada |
| | 3.75 h de condensación | - | Lámpara UV apagada | $50^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ |

5.2 Reacción de síntesis de NOR-HALS

5.2.1 Reacción de síntesis en ácido acético

El aditivo de tipo NOR-HALS que se deseaba sintetizar era el siguiente (ver Figura 14); con un sustituyente metoxi en el nitrógeno para formar la alcoxiamina necesaria para tener una NOR-HALS y un grupo alcohol en posición *para*- que podría servir para enlazarse al PET durante la extrusión, para generar una estructura más estable, donde no se produzca migración hacia la superficie de los aditivos.

**Figura 14. Estructura de la nueva NOR-HALS.**

La reacción de síntesis elegida se basó en el modelo descrito por Zang y col. (*Metal Free C-H methylation of pyrimidinones and pyridinones with dicumylperoxide*) en el año 2017,³⁹ ya que las condiciones del

proceso permitirían la metilación del tetrametilpiperidina-N-oxilo libre de metales (Fig. 15).

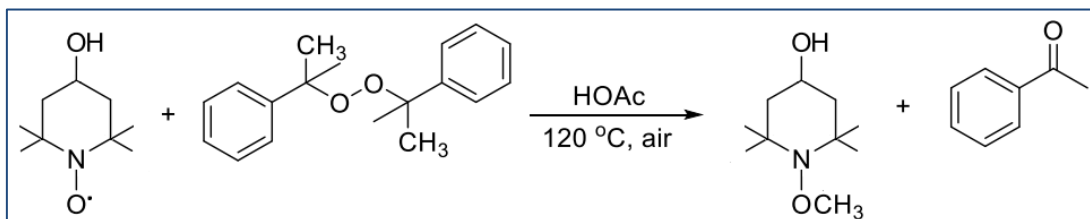


Figura 15. Esquema de la reacción propuesta.

Esta síntesis fue seleccionada principalmente porque cumplía los requisitos más importantes para un posterior escalado, en caso de que el aditivo diera buenos resultados y hubiera que producirlo en grandes cantidades para llevar a cabo su venta:

- ❖ Procedimiento sencillo.
- ❖ No requiere atmósfera especial, se realiza al aire.
- ❖ Reactivos poco tóxicos. Ausencia de metales.
- ❖ Disolvente hidroalcohólico.
- ❖ Una sola etapa de reacción.
- ❖ Posibilidad de purificar el crudo de reacción mediante extracción y no por columna cromatográfica.

La reacción se llevó a cabo en cantidades equimolares del derivado de TEMPO y DCP, pesando 1 g y 1.57 g respectivamente. Se utilizaron 20 mL de ácido acético como medio. La temperatura de la reacción se mantuvo a 120°C de manera constante con reflujo durante 5 horas en condiciones aerobias (Ver montaje de reactor en Fig. 16). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por medio de cromatografía de capa fina TLC cada 30 min, utilizando como fase estacionaria láminas de SiO₂ y como fase móvil se utilizó una mezcla de etanol-hexano como eluyentes en proporción 1:1.5. Luego de transcurridas 5 horas se paró la reacción dejándola enfriar para luego neutralizarla con NaOH en concentraciones elevadas hasta conseguir un pH de 6. La separación de las fases se realizó mediante extracción líquido-líquido utilizando hexano.

Posteriormente se secó el producto obtenido en rotavapor y se homogenizaron las muestras de producto mediante trituración para reducir el tamaño de partícula. Finalmente se desplazó cualquier contenido de humedad

remanente con nitrógeno gas. El peso final del producto obtenido de la fase acuosa fue de 9.59 g, incluyendo la sal formada al neutralizar el medio ácido con hidróxido de sodio. El peso de la fase orgánica fue de 0.25 g.

El producto no fue filtrado posteriormente ya que no se conocía si este era soluble en una fase acuosa u orgánica, o si era sólido. Esta es la razón por la que se decidió caracterizar en conjunto y dependiendo de los resultados de RMN y ESI se evaluaría una posterior separación.



Figura 16. Montaje de la reacción de síntesis de NOR-HALS en ácido acético.

5.2.2 Reacción de síntesis en hexano.

Se realizó una segunda reacción de síntesis cambiando el disolvente a hexano, para determinar si la reacción tenía lugar en ausencia de ácido acético y evitar el medio ácido que requería ser neutralizado posteriormente, ya que generó una gran cantidad de sales en el crudo de la primera reacción.

Para esta reacción se utilizó 2 g del derivado de TEMPO y 3.14 g de DCP en relación equimolar al igual que la reacción anterior, sin embargo se duplicaron las cantidades para tener mayor cantidad de hexano y evitar que en la toma de muestras (para TLC) disminuyera el volumen por su alta volatilidad. El proceso se llevó a cabo a 62°C a reflujo durante 20 horas. La separación de la fases se realizó con agua, que posteriormente se secaron en rotavapor y se

eliminó la humedad con nitrógeno gas. Se obtuvieron 3 tipos de productos: 1) sólido que no fue necesario evaporar cuyo peso fue de 3.72 g 2) producto de la fase acuosa cuyo peso fue de 0.62 g y 3) producto de la fase orgánica (consistencia aceitosa) que pesó 2.7 g.

Paralelamente a esta reacción se mezcló 1 g de derivado de TEMPO con 20 ml de agua, la mezcla se mantuvo a agitación constante durante 2 horas sin calentamiento, posteriormente se secó y se analizó en RMN y ESI. Esto se realizó con el objetivo de observar alguna adición de protón por medio del agua al radical nitróxido del derivado de TEMPO.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se exponen y discuten en dos secciones los resultados siguientes:

- ❖ Los correspondientes de la caracterización del polímero con los diferentes aditivos en estudio, así como los análisis de las pruebas mecánicas realizadas.
- ❖ Resultados referentes a los productos obtenidos de la síntesis del compuesto NOR-HALS.

6.1 Resultados de aditivos absorbedores/estabilizadores de luz UV sobre poliéster

La caracterización de los polímeros mediante los métodos de transformación permitió identificar el comportamiento de PET, PA6 y PBT ante los procesos de extrusión e inyección.

El primer polímero que se utilizó fue PET, sin embargo éste dio problemas en el momento de inyectar, ya que no lograba salir del pistón de inyección ni rellenar los moldes, aun trabajando a elevadas temperaturas. Por esta razón fue descartado en la evaluación. Como se mencionó en la sección [4.1](#), el PET tiene puntos de fusión más altos (260°C) que la poliamida y el poli(tereftalato de butileno) (223°C). A pesar de que los tres pudieron ser extruidos, el comportamiento de la fluidez al fundido en el proceso de inyección no es el mismo, ya que este equipo no dispone del tornillo de empuje que tiene la extrusora ni de secciones de calentamiento que evitan su rápida cristalización por enfriamiento; por lo que se hizo inviable inyectar PET bajo estas condiciones.

Puesto que el objetivo del estudio era encontrar un aditivo protector de radiación UV para PET, pero las pruebas no podían realizarse correctamente con PET, se planteó el uso de otros polímeros termoplásticos como poliamida o poli(tereftalato de butileno). Estos materiales tienen puntos de fusión más bajos y por lo tanto sí podían ser extruidos e inyectados con el equipo

disponible, para la obtención de las probetas para los ensayos de caracterización.

En cuanto a la determinación de la dosificación de aditivos más adecuada, el proceso se comenzó a partir del 5% en peso respecto al polímero.

La primera prueba para conocer el comportamiento del polímero con aditivos se realizó utilizando PA6 al que se adicionó 5 % de “Av-nanoZ”, pero fue difícil adicionar en la primera pasada esa cantidad de sólido debido entre otras cosas a la elevada volatilidad de este óxido de zinc. Por eso parte del aditivo quedó fuera de la extrusora (Ver Fig. 10). También se percibió que el polímero se volvía muy quebradizo y sin resistencia mecánica al tener más tensión en la estructura polimérica debido a la cantidad de sólidos en ella. Esto provocaba una mayor rigidez, siendo los movimientos de relajación durante el enfriamiento mayormente impedidos.

Antes de proseguir con porcentajes menores de este mismo aditivo en PA6, se planteó la opción de cambiar de polímero, por si el PBT admitía mejor esos porcentajes. Además, se buscó información sobre qué polímeros eran más parecidos al PET y cuáles resultaban más compatibles con PET a la hora de preparar un *masterbatch* que pudiera emplearse para fabricar PET aditivado y se concluyó que el PBT era el más adecuado. Esta información fue confirmada también por una empresa española dedicada a la producción de hilos sintéticos, principalmente de PET. Así, esta empresa explicó que a la hora de añadir ciertos aditivos al PET antes de producir los filamentos, suelen emplear un concentrado de esos aditivos en PBT, que es totalmente compatible con el *composite* de poli(tereftalato de etileno).

Consecuentemente, no se prosiguió con porcentajes menores de aditivo en la misma matriz polimérica, sino que se cambió a PBT el cual se trabajó a 5% y 3% de aditivo. En este caso se empleó “Av-nano Extender”, en lugar de “Av-nanoZ”, para intentar conseguir una mayor compatibilidad con la matriz polimérica, gracias al alcoxisilano con el que están funcionalizadas las

partículas de ZnO. Sin embargo, con estos porcentajes el polímero seguía siendo muy quebradizo aún sin pasar por el proceso de inyección, no logrando obtener las probetas necesarias.

Así, por último, el ensayo de PBT con 1% de aditivo tuvo el mejor comportamiento ante los procesos de transformación, decidiendo finalmente que ésta era la dosis más adecuada para llevar a cabo los ensayos con todos los aditivos a estudiar:

- ❖ Av- nano Extender
- ❖ AvanSi-60
- ❖ UV-1577
- ❖ UV-1164
- ❖ UV-3638

A continuación se muestran los resultados obtenidos al caracterizar mecánicamente (ensayos de tracción y flexión), las distintas probetas, antes y después de haber sido sometidas durante una semana a condiciones de envejecimiento acelerado, combinando ciclos de radiación ultravioleta, elevada temperatura y humedad (Tablas 5 y 6):

Tabla 5. Resultados de ensayos de Tracción antes y después de envejecimiento artificial acelerado con rayos UV.

| Nº | PA6 | | | | |
|----|-------------------------------------|-------------------|---|---------------------------------|---------------|
| | Muestra | Fuerza máxima (N) | Resistencia máxima (N/mm ²) | Elongación (N/mm ²) | % Deformación |
| 1 | PA6 virgen | 1169.23 | 62.10 | 1978.01 | 55.23 |
| | PA6 virgen + E ^[a] | 683.85 | 35.75 | 598.42 | 78.77 |
| 2 | PA6 + 5% nanoZ | 948.54 | 49.82 | 1996.17 | 30.63 |
| | PA6 + 5% nanoZ + E | 512.06 | 19.61 | 617.37 | 31.04 |
| Nº | PBT | | | | |
| | Muestra | Fuerza máxima (N) | Resistencia máxima (N/mm ²) | Elongación (N/mm ²) | % Deformación |
| 3 | PBT virgen | 256.57 | 16.74 | 1823.67 | 1.06 |
| | PBT virgen + E | 155.92 | 9.03 | 1790.39 | 0.98 |
| 4 | PBT + 1% Av-Extender ^[b] | - | - | - | - |
| 5 | PBT + 1% AvanSi-60 | 442.76 | 24.44 | 1910.11 | 1.4 |
| | PBT + 1% AvanSi-60 + E | 336.05 | 18.76 | 941.54 | 1.99 |
| 6 | PBT + 1% UV-3638 | 333.48 | 20.72 | 1427.1 | 1.51 |
| | PBT + 1% UV-3638 + E | 247.06 | 16.79 | 1654.75 | 1.39 |
| 7 | PBT + 1% UV-1164 | 307.51 | 19.1 | 1926.86 | 1.12 |
| | PBT + 1% UV-1164 + E | 256.44 | 15.47 | 1689.87 | 1.01 |
| 8 | PBT + 1% UV-1577 | 350.44 | 19.72 | 1617.4 | 1.42 |
| | PBT + 1% UV-1577 + E | 655.08 | 36.70 | 1808.71 | 2.77 |

[a] Indica que la pieza ha sido sometida a envejecimiento acelerado con UV, T^a y humedad.

[b] No fue posible obtener probetas íntegras en este caso, ya que se rompían fácilmente

Tabla 6. Resultados de ensayos de Flexión antes y después de envejecimiento artificial acelerado con rayos UV.

| Nº | PA6 | | | |
|----|--------------------------------------|-------------------|---|---------------|
| | Muestra | Fuerza máxima (N) | Resistencia máxima (N/mm ²) | % Deformación |
| 1 | PA6 virgen | 133.72 | 87.84 | 16.56 |
| | PA6 virgen + E ^[a] | 46.77 | 29.96 | 17.43 |
| 2 | PA6 + 5 % nanoZ | 125.09 | 83.01 | 14.82 |
| | PA6 + 5 % nanoZ + E | 42.1 | 19.45 | 17.42 |
| Nº | PBT | | | |
| | Muestra | Fuerza máxima (N) | Resistencia máxima (N/mm ²) | % Deformación |
| 3 | PBT virgen | 63.16 | 46.44 | 2.17 |
| | PBT virgen + E | 28.11 | 20.61 | 0.93 |
| 4 | PBT + 1 % Av-Extender ^[b] | 49.62 | 32.4 | 1.22 |
| 5 | PBT + 1% AvanSi-60 | 67.09 | 43.42 | 2.72 |
| | PBT + 1% AvanSi-60 + E | 99.03 | 65.47 | 3.67 |
| 6 | PBT + 1% UV-3638 | 56.33 | 39.83 | 1.71 |
| | PBT + 1% UV-3638 + E | 35.84 | 14.79 | 1.10 |
| 7 | PBT + 1% UV-1164 | 66.21 | 42.42 | 2.20 |
| | PBT + 1% UV-1164 + E | 96.96 | 62.82 | 2.99 |
| 8 | PBT + 1% UV-1577 | 106.95 | 76.17 | 4.41 |
| | PBT + 1% UV-1577 + E | 123.10 | 85.25 | 5.88 |

[a] Indica que la pieza ha sido sometida a envejecimiento acelerado con UV, T^a y humedad.

[b] En este caso sí se consiguieron este tipo de probetas porque su espesor era mayor que las probetas para tracción.

El número de probetas para cada prueba fue de 3, por lo que se reporta el valor medio de cada medición de las Tablas 5 y 6. Los resultados de resistencia máxima a la rotura y la fuerza máxima alcanzada para los ensayos de tracción y flexión antes y después de exposición UV indican una disminución considerable luego de ser sometido a 168 h en cámara QUV.

Los ensayos de tracción en PA6 sin aditivos tras de ser sometido a envejecimiento artificial muestran que la resistencia decae en un 42.5 % y disminuye aún más al incorporarle el aditivo en un 68.4 %. Asimismo, la fuerza aplicada es mayor para PA6 sin aditivos, por lo que la cantidad de ZnO añadido influyó negativamente disminuyendo sus propiedades mecánicas. Sin embargo, en flexión la poliamida no sufre un cambio tan considerable al añadir 5% de ZnO. El comportamiento de PA6 al aditivar con 5% de ZnO presentó menor resistencia a la tensión (Fig. 17), corroborando que el porcentaje inicial era muy elevado para este polímero.

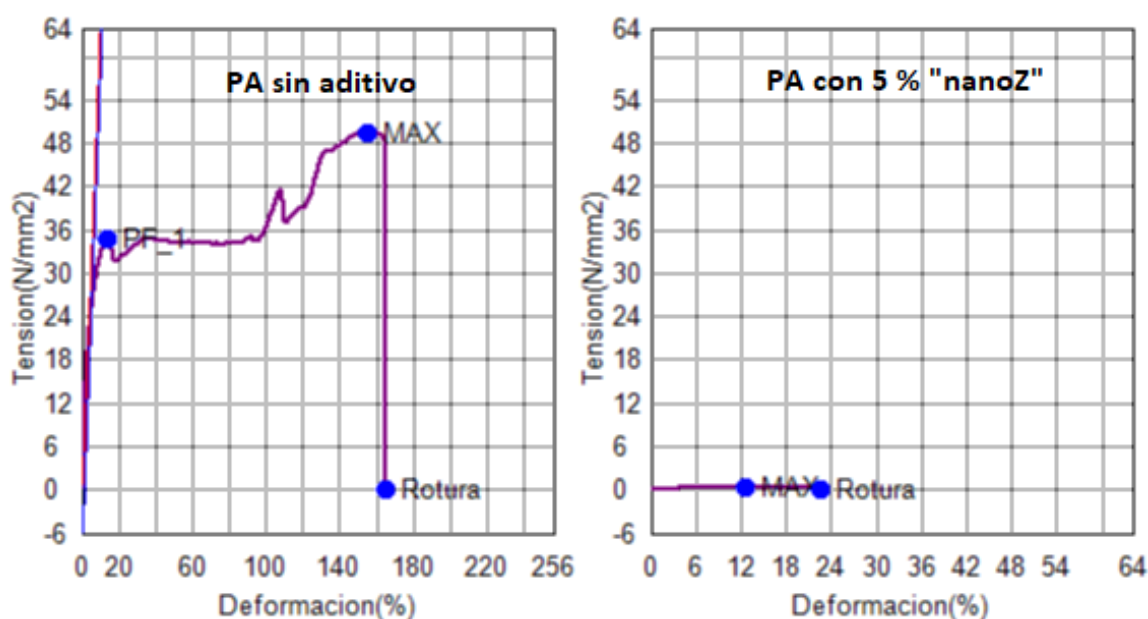


Figura 17. Comparativa curvas de tensión-deformación de PA6 con y sin aditivo "nanoZ" (obtenidas del ensayo de tracción) después de sometido a cámara de envejecimiento acelerado.

En cuanto al PBT virgen, para conocer los valores de referencia de los que se partía (sus propiedades mecánicas), se planteó introducir la granza de

PBT en la extrusora sin ningún tipo de aditivo (al igual que se había hecho con la PA6), para someter al polímero al mismo tipo de gradientes de temperatura y presión, que cuando se le añaden aditivos. Sin embargo en este caso se decidió finalmente que el polímero no pasase por proceso de extrusión ya que se degradaba térmicamente demasiado y no fue posible obtener probetas íntegras durante la inyección luego de haber sido extruido (Ver Fig 18). Por tal razón se utilizó granza de referencia de PBT sin extruir, para obtener las probetas para los ensayos mecánicos.



Figura 18. Probetas de PBT virgen, sin aditivo, tras ser extruido dos veces.

En el caso de PBT con 1% de “Av-nano Extender” únicamente fue posible obtener probetas para ensayos de flexión, como se mencionó anteriormente. La resistencia de este *composite* al ser comparado con PBT virgen, disminuyó en un 30.25% y su fuerza máxima en un 21.44%. En cuanto a la tensión, se observa gráficamente (Fig. 19) que, al haber añadido aditivo, presenta menor resistencia a la rotura que con el polímero virgen.

Los aditivos “AvanSi-60” y “UV-1577” dieron mejores resultados para las pruebas de tracción y flexión en el PBT. Para las pruebas de tracción, el aditivo “AvanSi-60” mejoró en un 73% la fuerza máxima aplicada y un 46% la resistencia máxima respecto a las probetas de PBT sin aditivos; mientras que “UV-1577” mejoró en un 36 % la fuerza máxima aplicada, 18% la resistencia máxima. “AvanSi-60” y “UV-1577” también dieron mejores resultados de los ensayos mecánicos en las probetas luego de envejecimiento. “AvanSi-60” mejoró en un 116% la fuerza máxima y 107% la resistencia máxima, respecto a

las probetas de PBT sin aditivos envejecidas artificialmente. “UV-1577” mejoró un 320% la fuerza mecánica, 306% la resistencia mecánica y un 1% la elongación (Ver Fig. 20). El mismo comportamiento se obtuvo para las pruebas de flexión (Fig. 21) donde existió una mejora en cuanto a la tensión sometida por el ensayo de flexión y el porcentaje de deformación fue mayor.

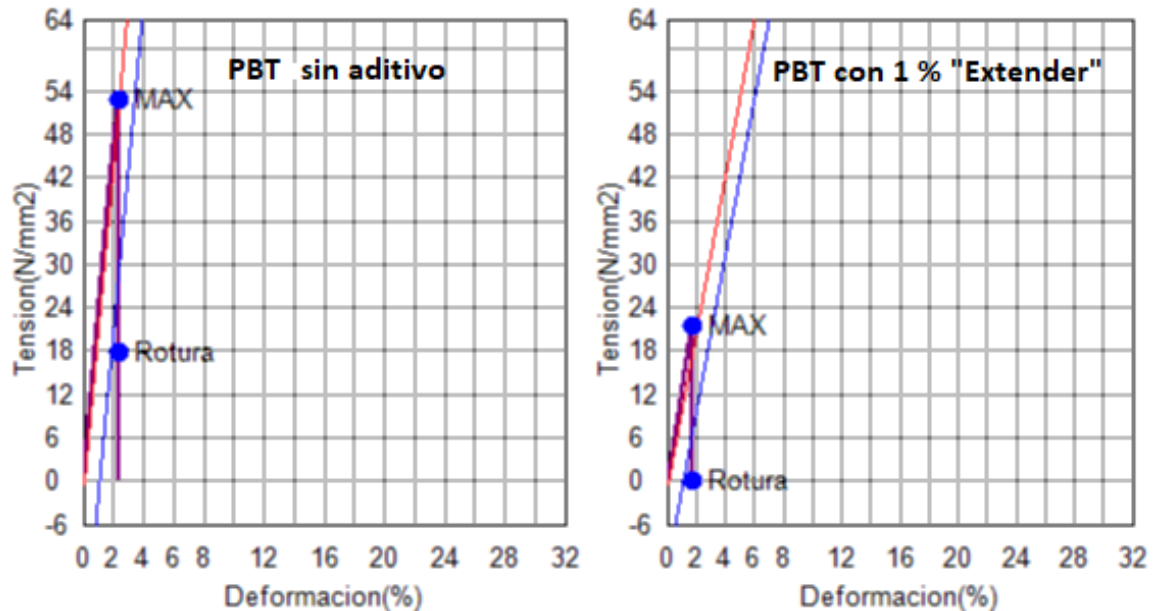


Figura 19. Comparativa curvas de tensión-deformación de PBT con y sin aditivo “Av-nano Extender” (obtenidas del ensayo de flexión) sin someter a cámara de envejecimiento acelerado.

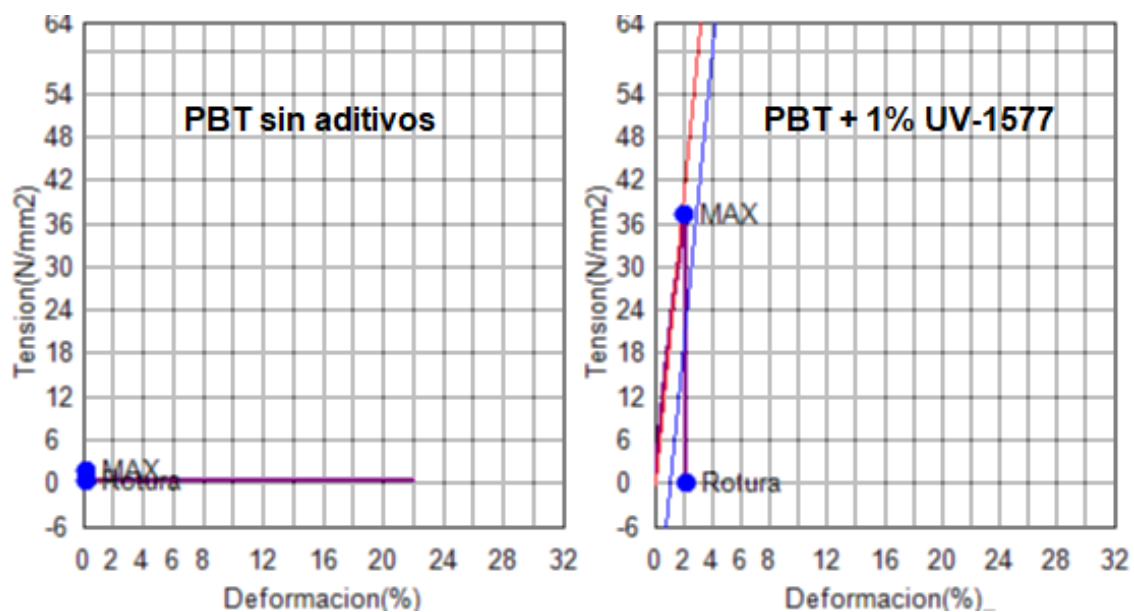


Figura 20. Comparativa curvas de tensión-deformación de PBT con y sin aditivo “UV-1577” (obtenidas del ensayo de tracción) después de sometido a cámara de envejecimiento acelerado.

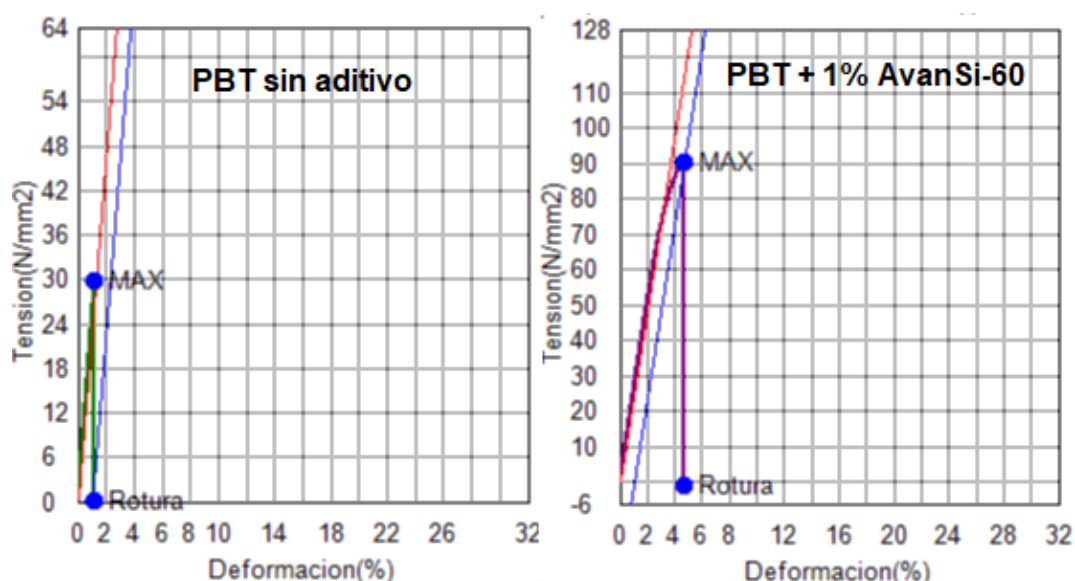


Figura 21. Comparativa curvas de tensión-deformación de PBT con y sin aditivo “AvanSi-60” (obtenidas del ensayo de flexión) después de sometido a cámara de envejecimiento acelerado.

La ventaja protectora de “AvanSi-60” sobre el polímero respecto a los demás aditivos, pudo haber sido otorgado por su naturaleza química, ya que la incorporación de trialcoxisilanos funcionalizados en la superficie de las partículas de ZnO, le permiten mejorar la compatibilidad con matrices orgánicas, permitiendo una mejor adhesión entre las partículas del aditivo y el polímero.⁴⁰

6.2 Resultados de la reacción de síntesis de NOR-HALS

6.2.1 Reacción en medio de ácido acético

Luego de haber preparado adecuadamente las muestras del producto obtenido en la reacción, se realizó el análisis de la estructura molecular por medio de Resonancia Magnética Nuclear para determinar si el compuesto buscado había sido sintetizado. Se analizaron los productos tanto de la fase orgánica como de la fase acuosa haciendo el análisis de protón. Para un primer análisis de RMN de la fase acuosa se utilizó cloroformo deuterado (CDCl_3) y luego agua deuterada (D_2O). La principal señal de la NOR-HALS en

estudio debía aparecer a un desplazamiento aproximado de 3.4 ppm por su metilación en el radical nitróxido formando un singlete (Fig. 22):

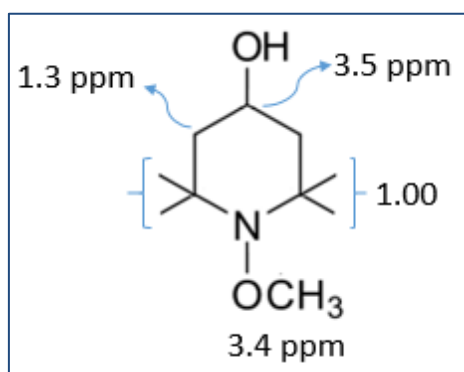


Figura 22. Desplazamiento químico de la estructura de la alcoxamina restringida (NOR-HALS).

Sin embargo en el espectro de la Figura 23, no se observan como mayoritarios los picos relacionados con la metilación de un radical N-oxil. Dejando de lado los picos del solvente residual (CDCl₃ a 7.26 δ) y la contaminación de acetona (C₃H₆O a 2.17 δ), no se observaron señales en la zona de 3 a 4 ppm.

Al no poder identificar bien el producto en el RMN de la fase acuosa se decidió evaluar como referencia el RMN del reactivo derivado de TEMPO empleado en la síntesis (Ver Anexo B), ya que no hay mucha información bibliográfica existente en cuanto al RMN de este compuesto. Sin embargo, los espectros eran diferentes, descartando la posibilidad de que en el producto obtenido apareciera tetrametilpiperidina-N-oxilo no convertido. Cabe mencionar que la resolución para este derivado de TEMPO en RMN no es la más adecuada al tratarse de un compuesto paramagnético (oxígeno desapareado) por lo que el análisis más adecuado es RSE (Resonancia de Spin Electrónico) o RPE (Resonancia Paramagnética Electrónica).

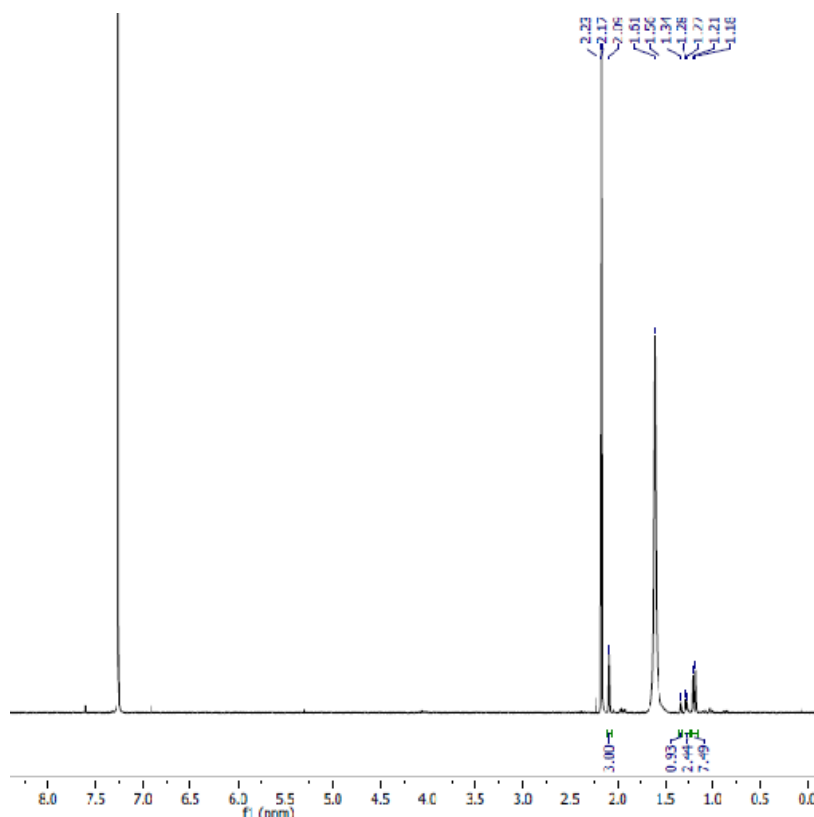


Figura 23. RMN de primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético – Fase acuosa.

Equipo: Bruker 300 MHz. Tipo de análisis: ^1H en CDCl_3 . RMN obtenido en Servicio de Laboratorios de La Universidad de La Rioja.

Los resultados del análisis de ESI (ionización por electrospray) muestran como compuestos mayoritarios en la muestra un m/z de 158.15 y m/z 174.14 (Fig. 24). Dichas masas no corresponden a la masa de NOR-HALS en estudio cuyo peso molecular es de 187 g/mol. Si bien existe un compuesto minoritario con m/z de 188.16 (Fig. 25), que correspondería con $[\text{M}+\text{H}]$, pero que no se detecta en el espectro de RMN.

Al analizar el RMN de la fase orgánica, se observan multipletes cerca de la región de los 5-6 ppm (Fig. 26), ya que probablemente se pudo haber formado un vinilo; sin embargo no destacan las principales señales correspondientes al compuesto del tipo NOR-HALS buscado, que deberían estar entre 3-4 ppm. En la espectrometría de masas, de igual manera se visualizan valores de m/z a 230.17 como componente más abundante, también se visualiza un m/z mayoritario de 188.16 como en el ESI de la fase acuosa,

que si podría corresponder con el peso molecular buscado $[M+H]$, pero que no es correspondiente con lo detectado como mayoritario en RMN.

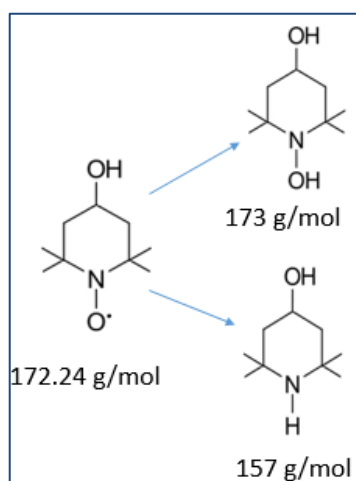


Figura 24. Pesos moleculares de los posibles componentes formados a partir del derivado de TEMPO que no corresponden a NOR-HALS.

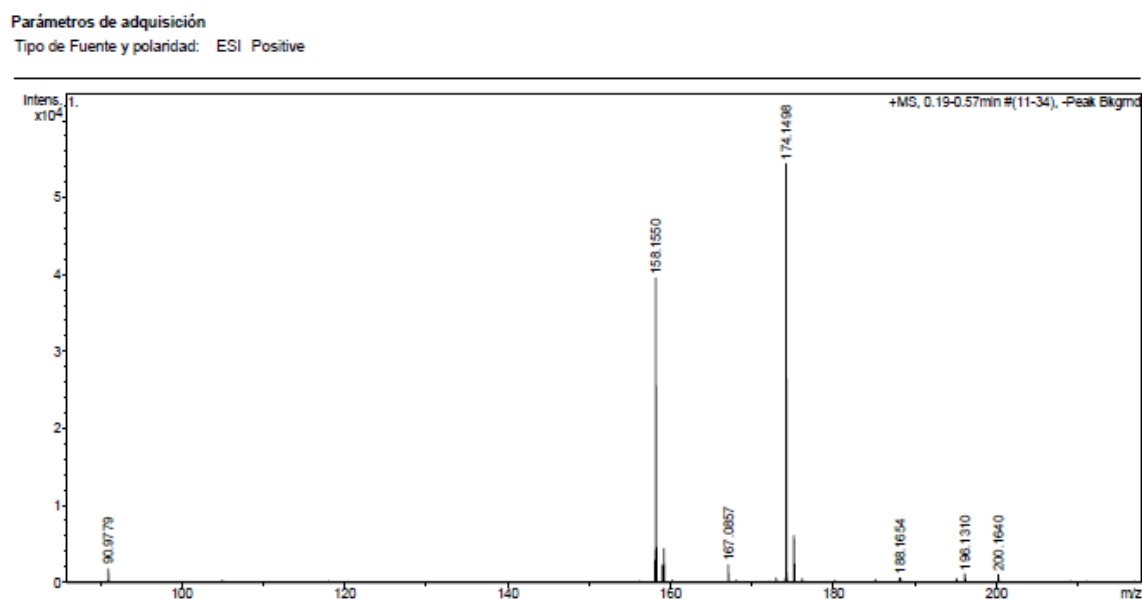


Figura 25. ESI de la primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético - Fase acuosa.

Equipo: MicroTOF-Q. Bruker. ESI obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja.

Se realizó un segundo análisis a la fase acuosa pero utilizando D₂O, pero tampoco sirvió para obtener información más clara sobre la posible presencia del compuesto buscado entre los subproductos minoritarios (Ver Anexo C). Este resultado indica que la reacción es compleja y el reactivo de

partida (derivado de TEMPO) demasiado susceptible de sufrir diversas transformaciones antes que la metilación deseada. Por eso podría resultar interesante probar otro tipo de peróxido que facilite la incorporación del radical metilo a la molécula de tetrametilpiperidina-N-oxilo. Además, el medio ácido en el que se llevó a cabo la reacción requirió de cantidades elevadas de una base para neutralizar la acidez del crudo, que posteriormente dificultó la eliminación de la sal generada. La introducción de un grupo metilo por medio de un tipo de peróxido, como lo es el DCP, podría llevarse a cabo mediante otros compuestos alternativos como hidroperóxidos (CHP, DTBP, TBHP, TBPB, etc.), que pudiesen favorecer la formación del enlace O-Me; aunque en esos casos sería preciso emplear sales metálicas que favorezcan el proceso y condiciones de reacción no tan fácilmente escalables. Así, en búsqueda de un mejor resultado, en la siguiente prueba se cambió el medio de la reacción con el fin de evitar la base neutralizante en el crudo final.

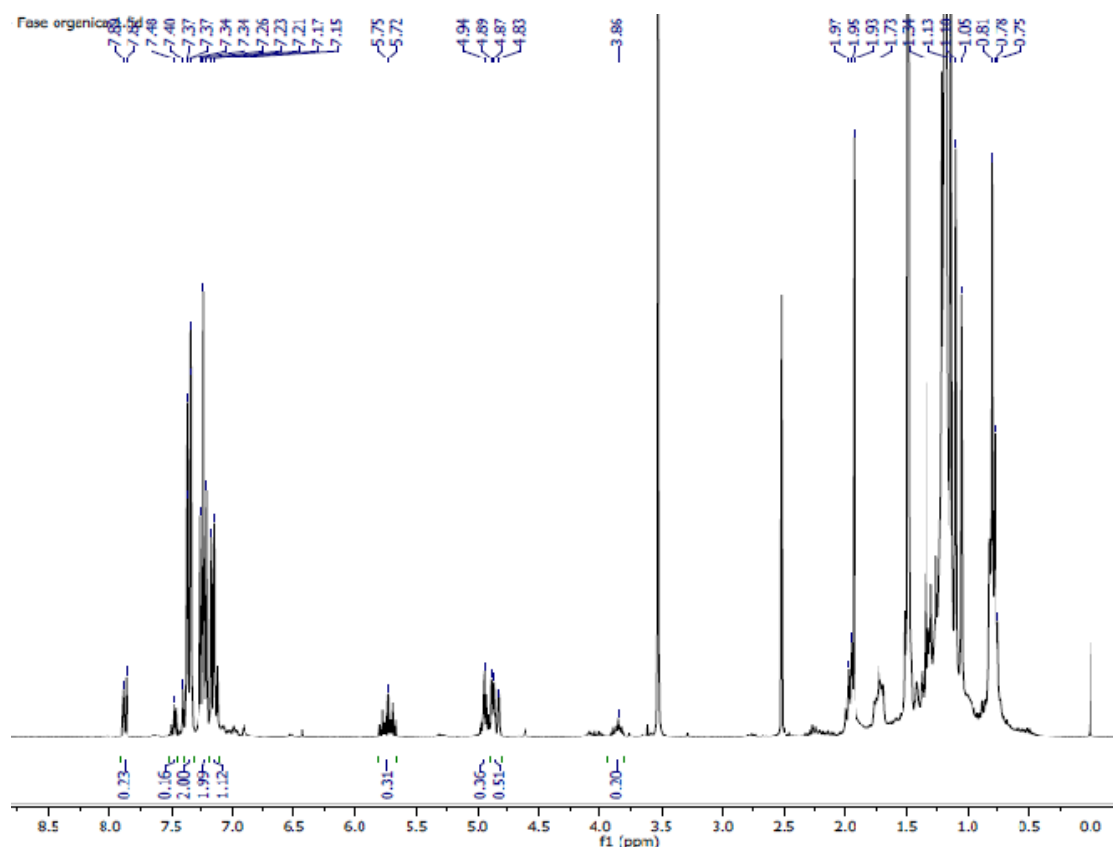


Figura 26. RMN de primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético – Fase orgánica.

Equipo utilizado: Bruker 300 MHz. Tipo de análisis: H^+ en $CDCl_3$. RMN obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja.

Parámetros de adquisición

Tipo de Fuente y polaridad: ESI Positive

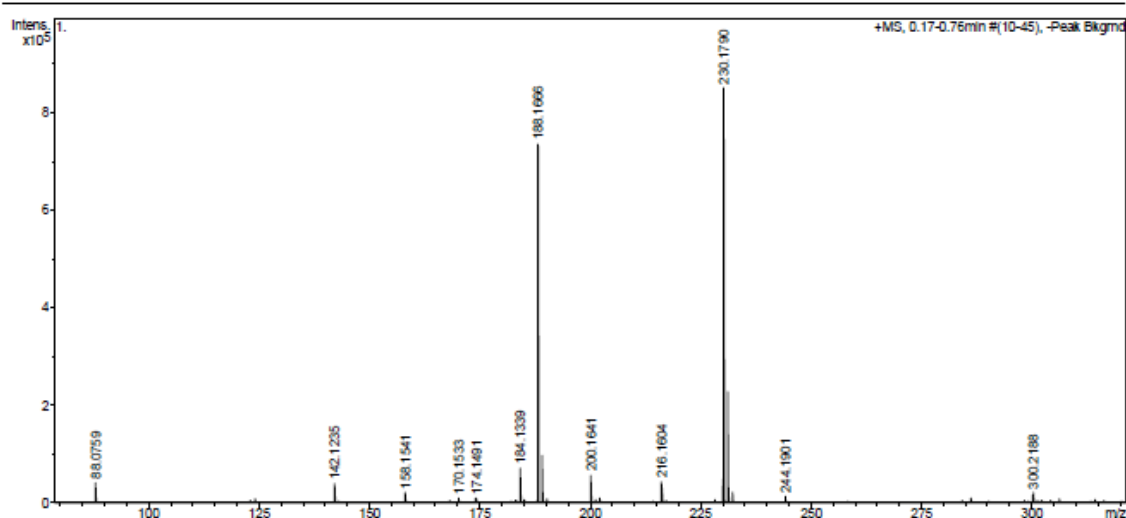


Figura 27. ESI de primera reacción: TEMPO + DCP en ácido acético - Fase orgánica.

Equipo: MicroTOF-Q. Bruker. RMN obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja.

6.2.2 Reacción en medio de hexano

El hexano por su alta volatilidad y su punto de ebullición bajo implicó un cambio de las condiciones de la reacción como es la temperatura. Además la solubilidad del derivado de TEMPO en hexano es muy baja en ausencia de calentamiento y eso ralentizó el proceso. De modo que se realizó un seguimiento de la reacción mediante TLC y al no observar cambio alguno, tras 20 horas se decidió finalizar el experimento. Una vez transcurrido ese tiempo de la reacción, se añadió agua y se llevó a cabo una extracción. Se decidió analizar por separado los siguientes productos obtenidos: 1) Cristales de producto (sin pasar por rotavapor), 2) Producto de la fase acuosa, 3) Producto de la fase orgánica y 4) Derivado de TEMPO en agua como referencia.

Los resultados obtenidos bajo las técnicas de RMN y ESI arrojaron los resultados siguientes:

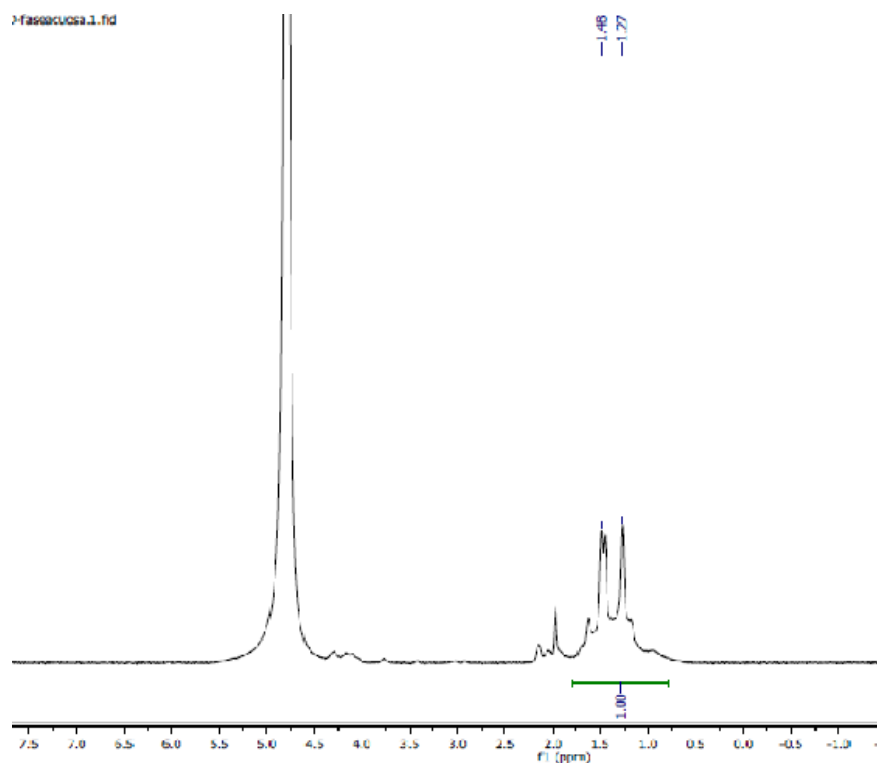


Figura 28. RMN de segunda reacción: TEMPO + DCP en hexano – Fase acuosa. Equipo: Bruker 400 MHz. Tipo de análisis: H⁺ en D₂O. RMN obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja

Parámetros de adquisición

Tipo de Fuente y polaridad: ESI Positive

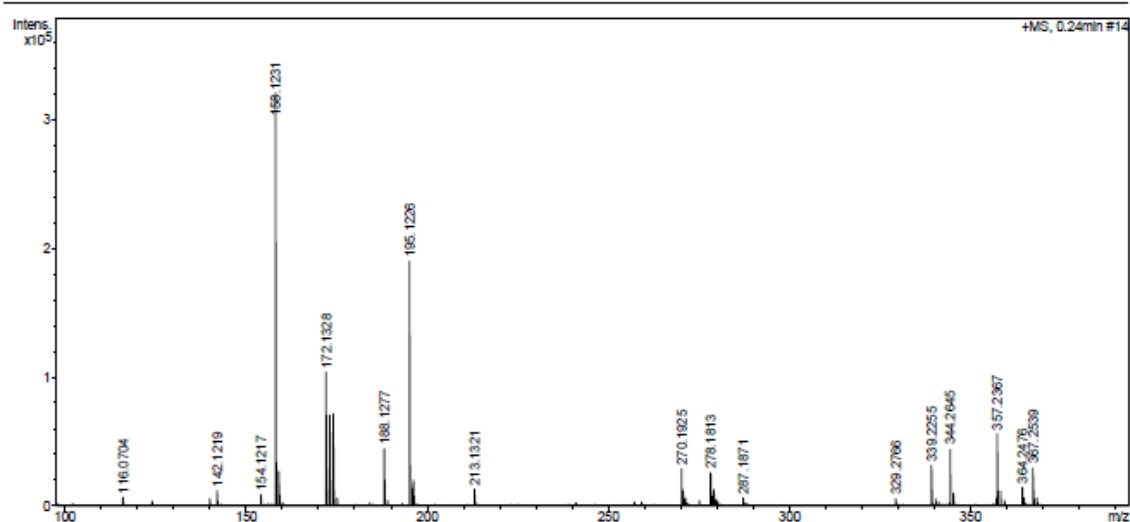


Figura 29. ESI de segunda reacción: TEMPO + DCP en hexano - Fase acuosa. Disolución en agua desionizada. Equipo: MicroTOF-Q. Bruker. RMN obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja.

Las señales mostradas en el espectro de la Figura 28, muestran los componentes obtenidos al utilizar hexano como medio de la reacción. Al igual que en la primera síntesis, la fase acuosa no muestra suficiente información de lo que se obtuvo, y no aparece ninguna señal clara correspondiente al compuesto deseado de tipo NOR-HALS.

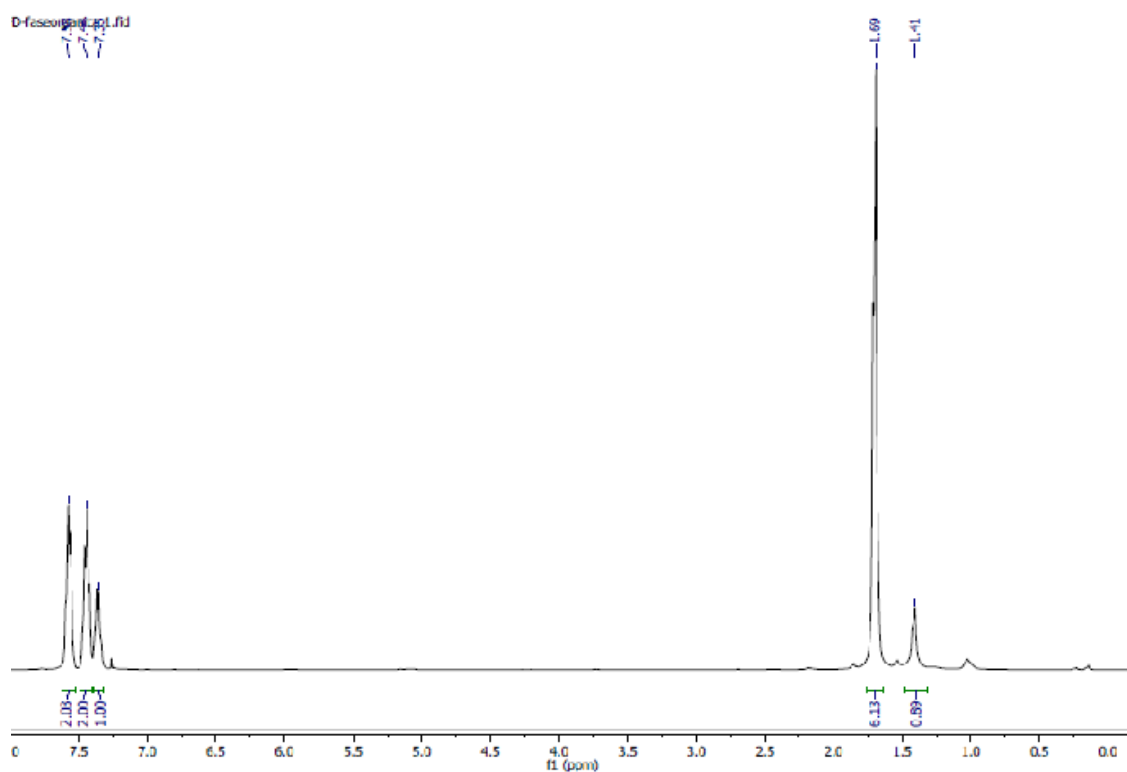


Figura 30. RMN de segunda reacción: TEMPO + DCP en hexano – Fase orgánica. Equipo: Bruker 400 MHz. Tipo de análisis: H^+ en $CDCl_3$. RMN obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja.

Parámetros de adquisición

Tipo de Fuente y polaridad: ESI Positive

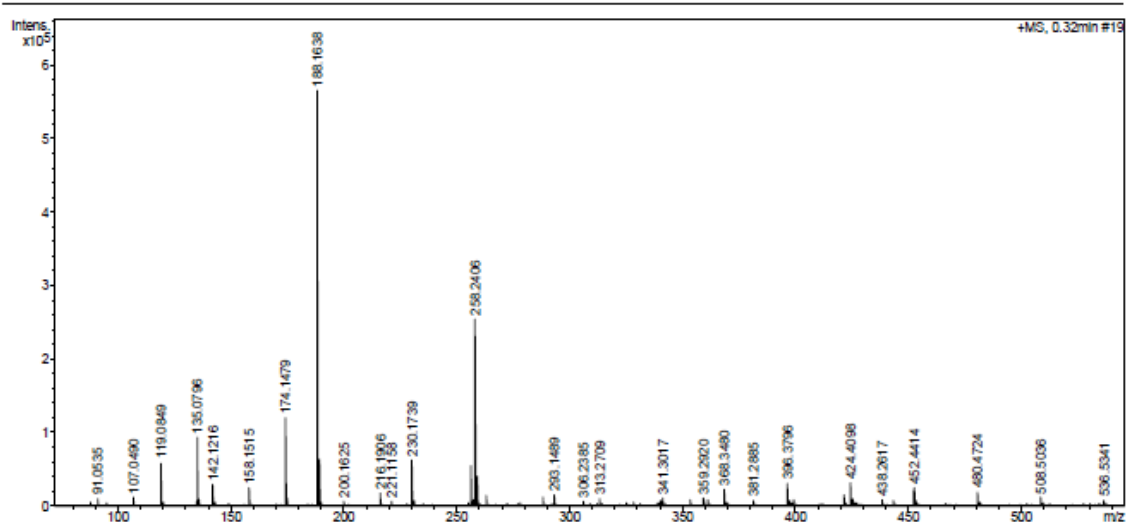


Figura 31. ESI de segunda reacción: TEMPO + DCP en ácido acético - Fase orgánica.

Disolución en hexano. Equipo: MicroTOF-Q. Bruker. RMN obtenido en Servicio de Laboratorio de La Universidad de La Rioja.

En el análisis ESI que se muestra en la figura 29 se observa que si hay más componentes en la muestra que no se indentificaban bien en el RMN de protón. Además hay mas componentes minoritarios en la zona de los 350 m/z, lo que indica que bajo este medio de reacción surgen más subproductos; disminuyendo el rendimiento y dificultando todavía más el proceso de purificación. Además, en comparación con el ESI de la primera reacción no había componentes por encima de 200 g/mol, por lo que en este caso probablemente el radical oxilo creó enlaces de otro tipo dando lugar a diferentes estructuras más completas. Para la fase orgánica, los resultados son similares, en RMN (Fig. 30) puesto que no hay picos mayoritarios en toda la zona de 2.5 a 6. Sin embargo el análisis ESI (Fig. 31) demuestra que gran parte del producto de la reacción no tiene protones enlazados. Existe también un pico mayoritario en 188.16 m/z, pero que no resulta evidencia suficiente para dar por bueno el experimento. Por esta razón es preciso continuar probando otras posibles rutas de síntesis para obtener la NOR-HALS.

Con respecto a los resultados de RMN del derivado de TEMPO que se mezcló únicamente con agua, no puede observarse información clara de los compuestos, aunque hay un pico cercano a 3.4 ppm es poco intenso y no se

observa en ESI el m/z correspondiente a la metilación esperada (Ver Anexos E y F).

7. CONCLUSIONES

Mediante los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir en cuanto a los aditivos:

- ❖ Los aditivos absorbedores/estabilizadores UV producidas en Avanzare, tales como las nanopartículas de óxidos de zinc recubiertas con trialcóxidosilanos permiten tener mayor resistencia ante la fotodegradación, ya que son más compatibles con la matriz polimérica; de manera que se favorece el anclaje a la cadena, haciéndolo más estable y otorgando mejores características de resistencia a la flexión y tracción antes y después de la exposición a radiación ultravioleta.
- ❖ La cantidad de dosificación de los aditivos es un parámetro importante de partida cuando se desea adicionar polvos sólidos al polímero, tal como se llevó a cabo en este estudio, ya que a porcentajes superiores al 1% se producía un efecto contraproducente en la matriz, generando mayor tensión y rigidez volviendo el *composite* más quebradizo y sin resistencia mecánica. Por eso para este estudio la cantidad de dosis más adecuada fue del 1% en peso respecto al polímero.
- ❖ Comparativamente, los aditivos mejor evaluados en los ensayos mecánicos de las probetas de PBT fueron “AvanSi-60” y “UV-1577” ya que mostraron mayor resistencia y fuerza máxima antes y después del envejecimiento acelerado tanto para las pruebas de flexión como de tracción. En el caso de PBT + 1% de “UV-1577” los valores son mayores después del envejecimiento acelerado por lo que pudo haber ocurrido una fotorreacción que mejorara las propiedades físicas y por tanto mecánicas del PBT.
- ❖ En los aditivos utilizados que no presentaron mejora en las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos, habrá que continuar analizando su comportamiento, mezclando diferentes aditivos entre ellos, ya que los óxidos metálicos como el ZnO pueden actuar en

combinación con otros y podrían mejorar las propiedades mecánicas del polímero. Desafortunadamente esta combinación de diferentes aditivos no se llevó a cabo en el presente estudio por falta de tiempo. Además se recomienda para futuros análisis partir de dosificaciones del 1% en total sobre el polímero.

- ❖ Los procesos de transformación como es la extrusión permite incorporar aditivos sólidos en pequeños porcentajes por medio del fundido a altas temperaturas del polímero, sin la necesidad de hacer uso de disolventes, de manera que pueden servir para llevar a cabo reacciones extrusivas para generar nuevos *composites*.
- ❖ El proceso de extrusión degrada significativamente los polímeros, por lo que para evaluar propiedades mecánicas la temperatura a la que es sometido cada polímero debe ser constantemente revisada y llevada al valor mínimo de fusión sin afectar el proceso de extrusión y así lograr obtener los resultados deseados.

Las conclusiones obtenidas en cuanto a la reacción de síntesis de NOR-HALS son las siguientes:

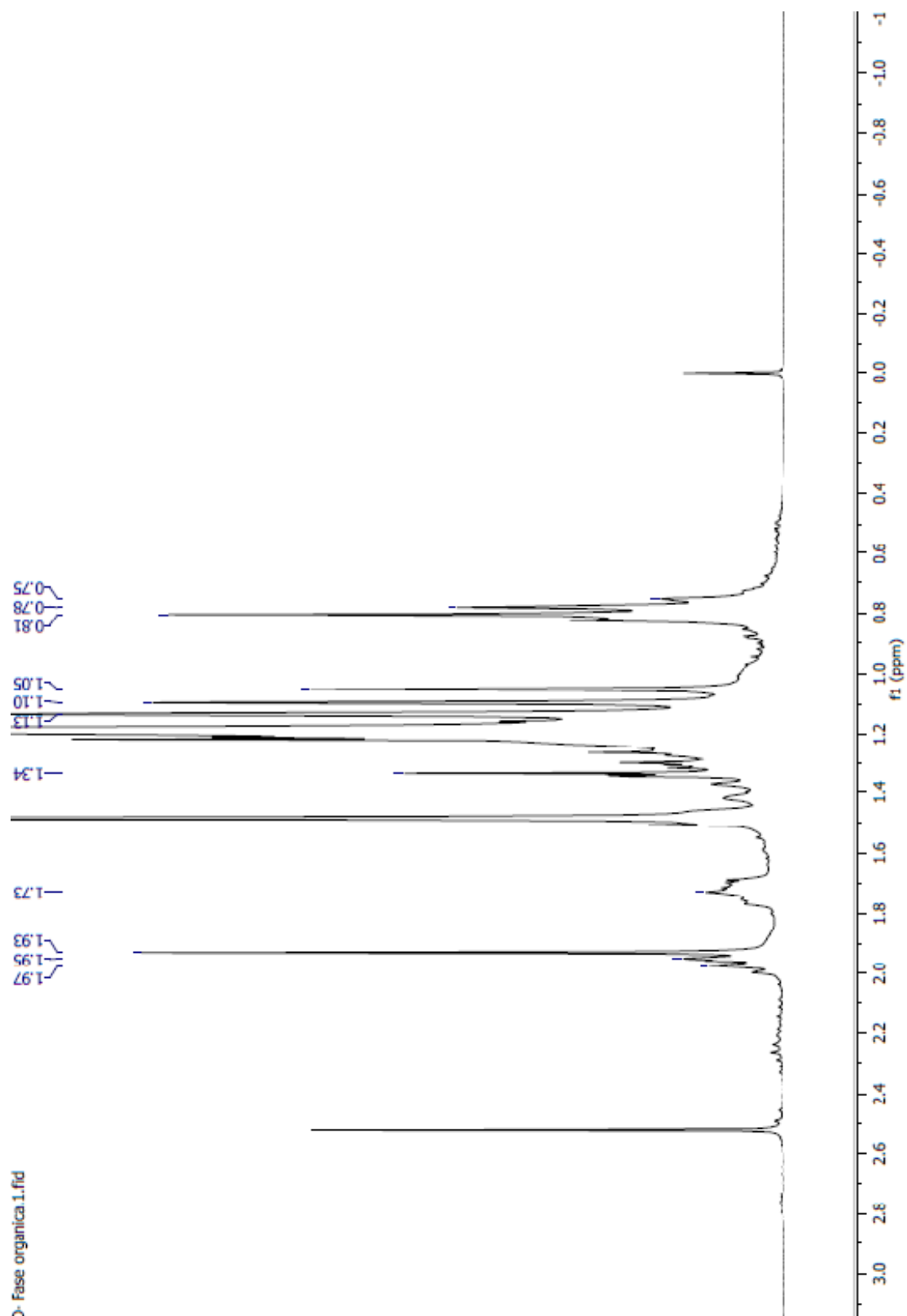
- ❖ Las vías que existen para metilar un radical N-oxilo de tetrametilpiperidina pueden ser variadas en presencia de sales metálicas, pero difícilmente se logra sintetizar una metilación en ausencia de ellas. Con el presente estudio se abre un nuevo camino para encontrar más posibilidades de llevar a cabo este proceso, teniendo en cuenta que el medio de la reacción será un factor determinante para las condiciones de temperatura, las horas de reacción, la compatibilidad y estabilidad del derivado de TEMPO.
- ❖ Teniendo en cuenta los inconvenientes que causa la eliminación del medio ácido, es decir, el uso excesivo de NaOH en este caso, se demuestra el disolvente ácido acético aunque es muy accesible, no es la mejor vía para llevar a cabo la reacción; ya que para que el proceso sea

escalable se deben obviar las etapas de purificación pues no deberían formar parte del proceso.

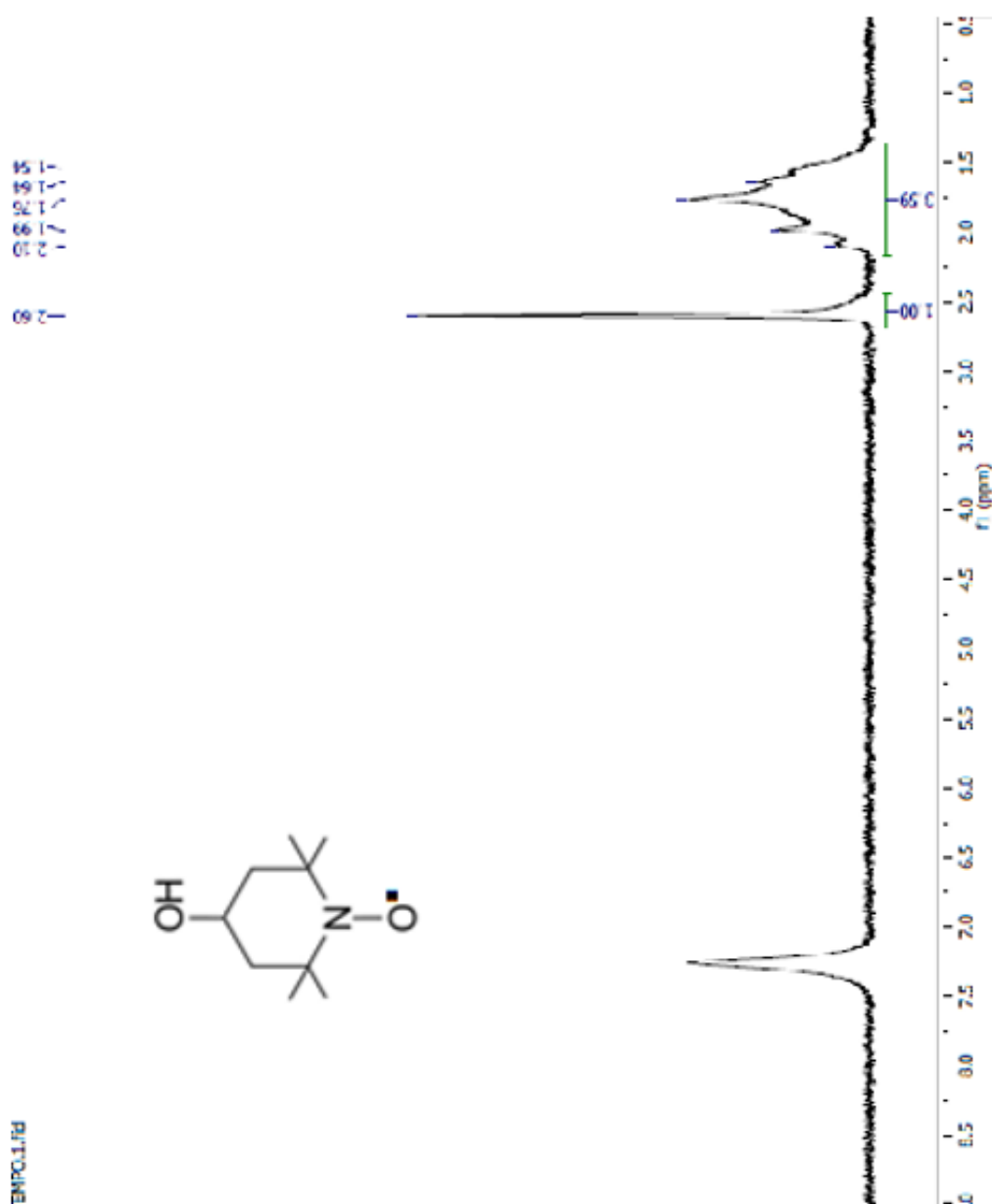
- ❖ El reactivo derivado de TEMPO empleado, resulta altamente reactivo bajo las condiciones empleadas en el proceso de síntesis, por lo que se obtiene gran cantidad de subproductos. Algunos de los que destacan son aquellos en los que el enlace entre el nitrógeno y el oxígeno en la estructura se ha roto, alejando cada vez la metilación en la tetrametilpiperidina-N-oxilo.
- ❖ Las reacciones de síntesis de NOR-HALS presentados en este estudio se descartan a nivel industrial, dado la cantidad de productos secundarios obtenidos, ya que se pretende evitar la separación en columnas cromatográficas, lo cual no lo hace fácilmente escalable. Los procesos de obtención de NOR-HALS libres de catalizadores metálicos a nivel industrial deberían ser factiblemente reproducibles, bajo condiciones sencillas, aerobias y obteniéndose altas concentraciones del producto esperado. Con las reacciones en medio de ácido acético y en medio de hexano no se lograron obtener dichos resultados.

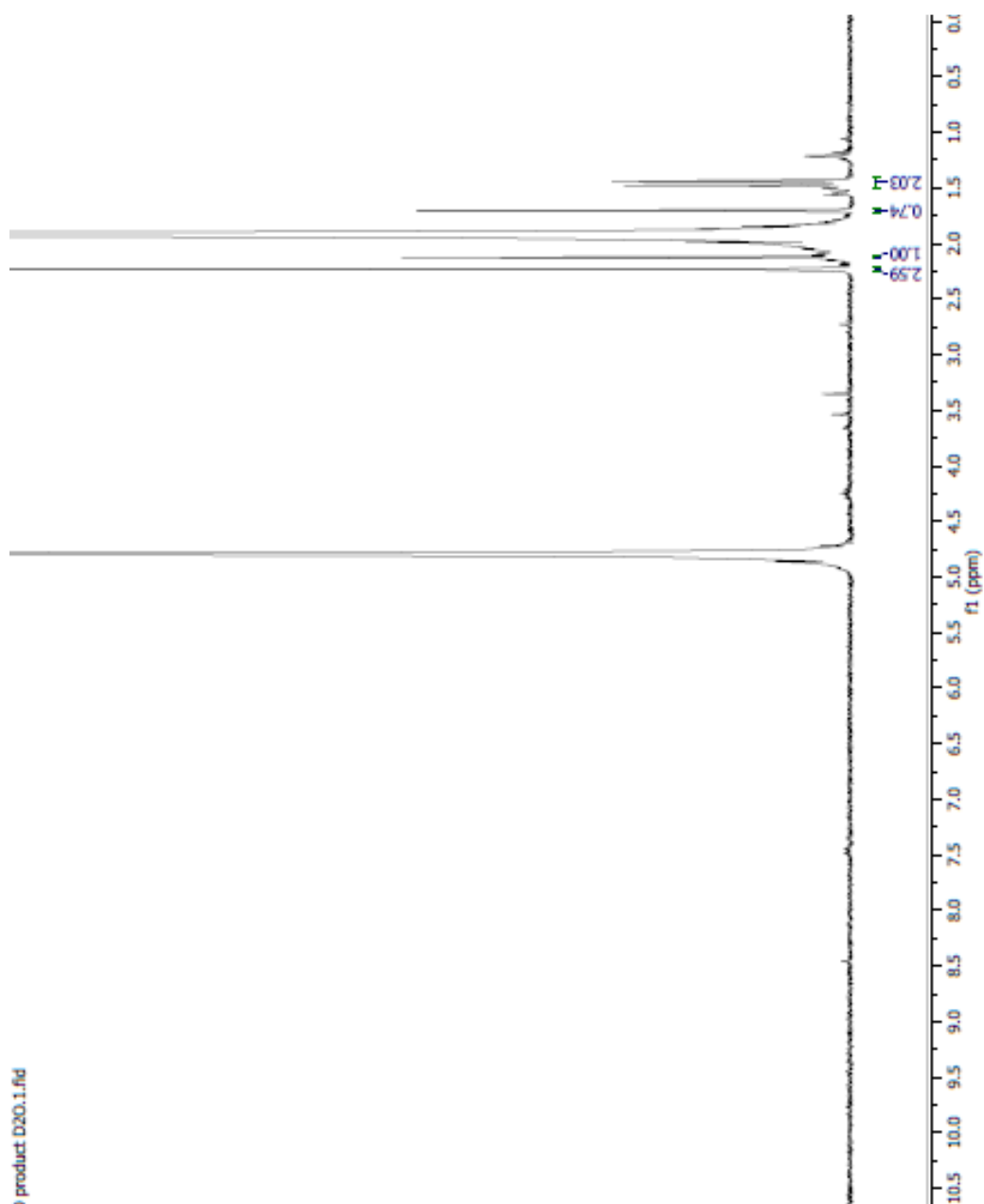
8. ANEXOS

A- RMN de primera reacción de la fase orgánica (ampliada de 0-3 ppm)

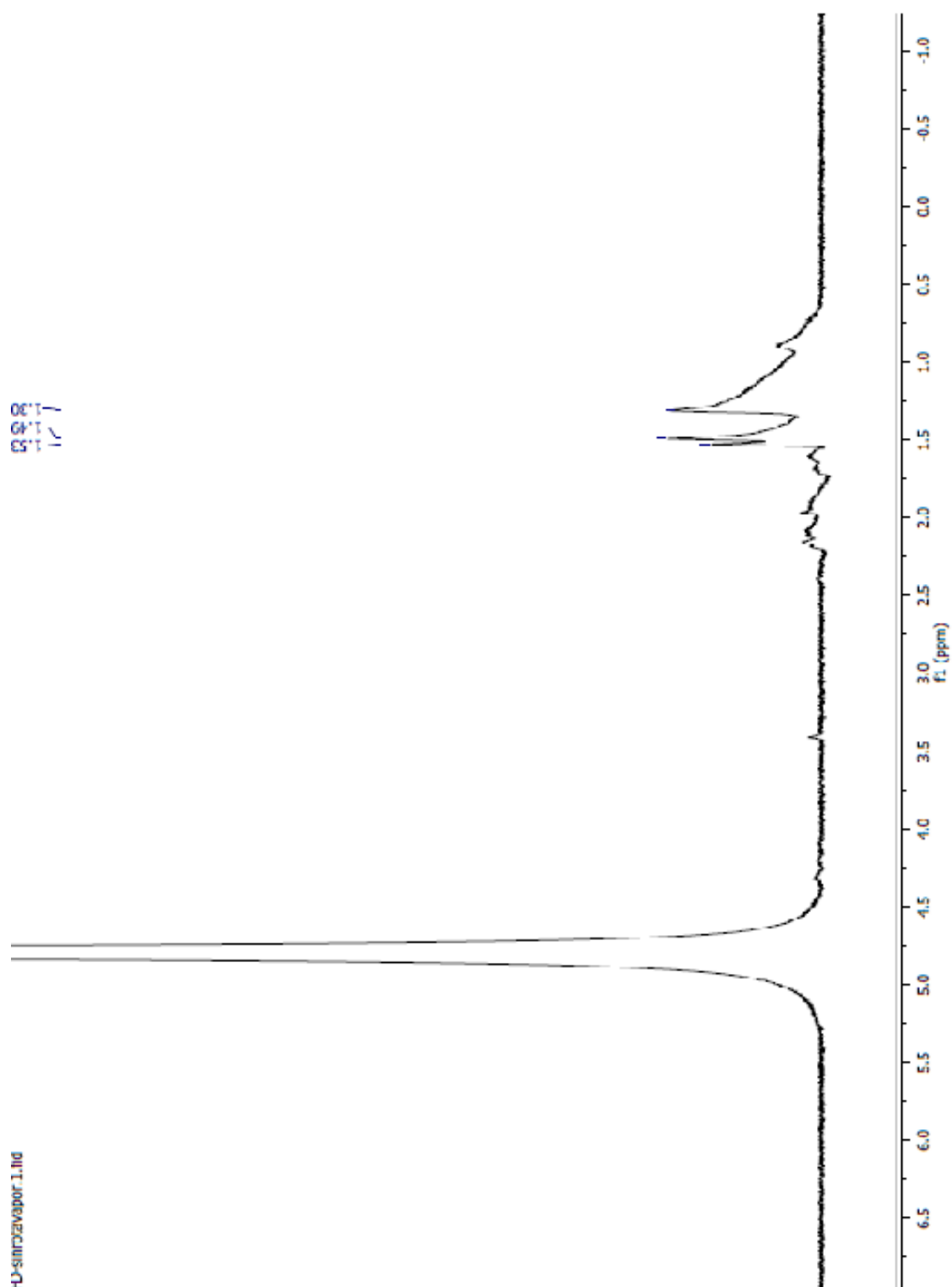


B- RMN en CH_3COOH de reactivo TEMPO en CDCl_3

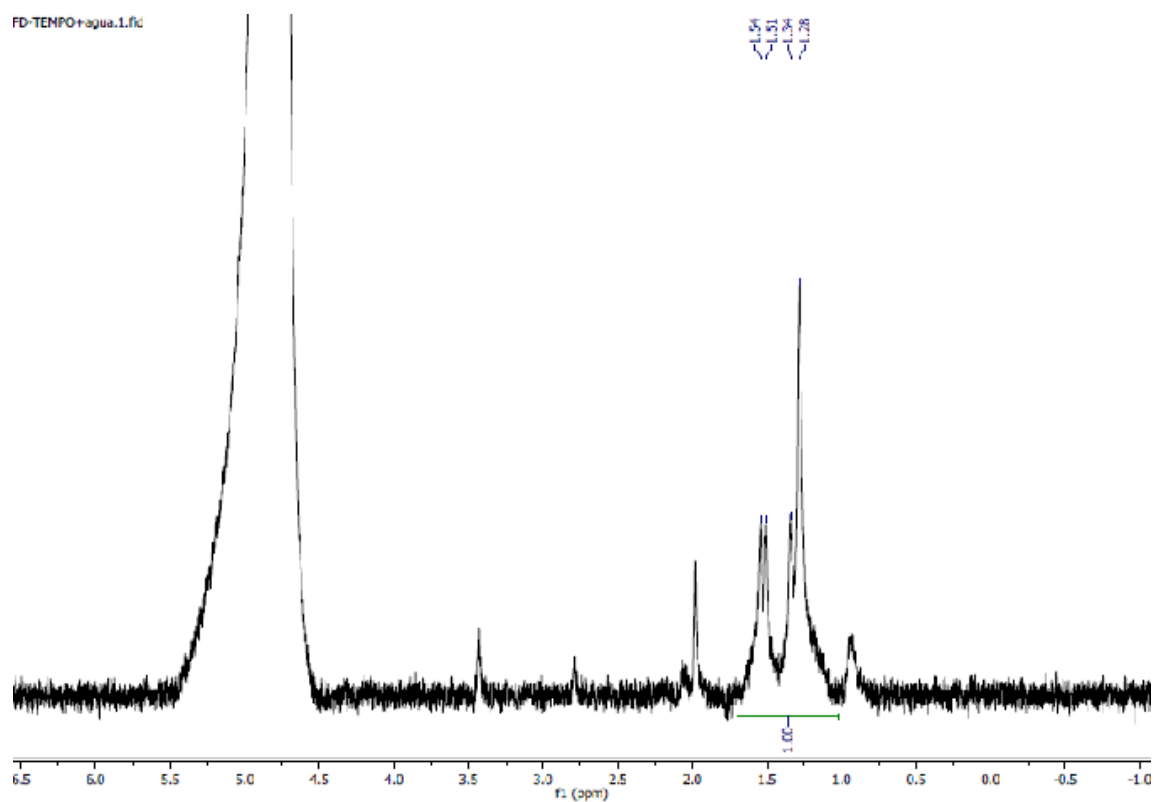


C- RMN de producto de la fase acuosa de primera reacción en D₂O

D- RMN de segunda reacción cristales de producto sin pasar por rotavapor



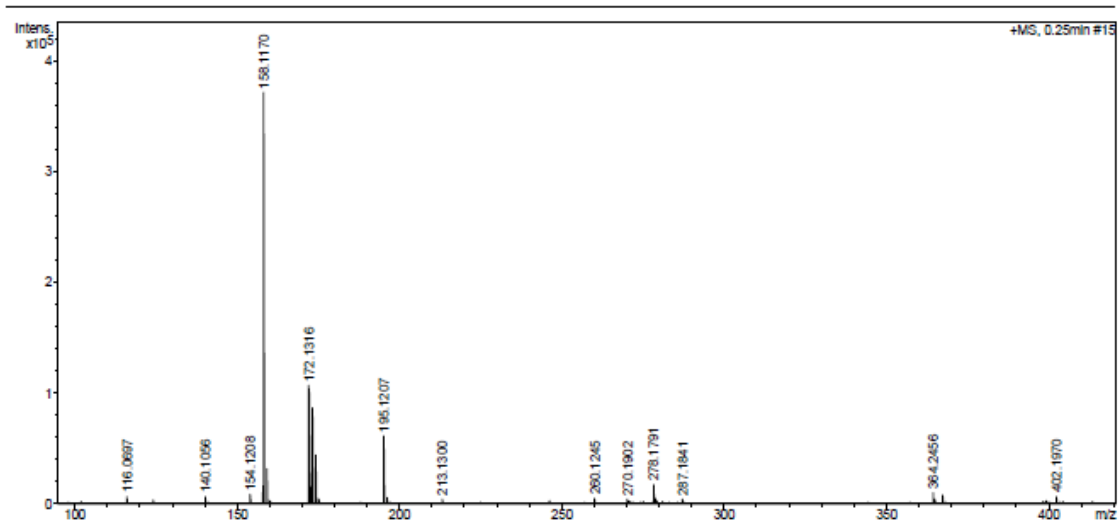
E- RMN de TEMPO + Agua.



F- ESI de TEMPO + Agua

Parámetros de adquisición

Tipo de Fuente y polaridad: ESI Positive



9. REFERENCIAS

- ¹ Ramírez, A.; Navarro, L.; Acevedo, J. 2010. *Degradación química del poli(etilen tereftalato)*. Revista Colombiana de Química. Vol.39. N° 3, 321-331. Oaxaca, México.
- ² Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boletín Oficial de la Agencia Estatal. 2011. *Sección I. Disposiciones generales*. Ref.: BOE-A-2011-13046. Bloque 45: #a31. Madrid, España. Recuperado de: <http://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046>.
- ³ Miller, T. 2002. *Introducción a la ciencia ambiental. Desarrollo sostenible de la tierra. Un enfoque integrado*. Quinta Edición. Editorial Thomson. 373-374. Madrid, España.
- ⁴ Información extraída de la memoria del Proyecto Internacional Eurostars. 2017. *Nueva generación de fibras de poliéster resistentes a la luz ultravioleta* de la empresa Avanzare. La Rioja, España.
- ⁵ Harper, C.; 2000. *Modern Plastics Handbook*. McGraw-Hill. 1.35-1.39. Maryland, USA.
- ⁶ Méndez, P.; Cedillo, R.; López, J. 2007. *La cristalinidad, ¿amigo o enemigo? Durante el procesamiento del PET*. Centro de Investigación en Química Aplicada. Dpto. Procesos de Transformación de Plásticos. Coahuila, México.
- ⁷ Fedelich, N.; Giani, S.; Hempel, E.; Jing, N.; Nijman, M.; Riesen, R.; Schawe, J.; Schubnell, M. 2013. *Thermal Analysis of Polymers Handbook. Selected Applications*. Mettler Toledo. 11, 12. Greifensee, Switzerland.
- ⁸ Gok, A. 2016. *Degradation pathway models of poly(ethylene-terephthalate) under accelerated weathering exposures*. Department of materials Science and engineering. Ohio, USA.

- ⁹ Venkatachalam, S.; Nayak, S.; Labde, J.; Gharal, P.; Rao, K.; Kelkar, A. 2012. *Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)*. INTECH. London, UK.
- ¹⁰ Barluenga, J. 1987. *Manual de Química orgánica*. Editorial Reverté. 242. Oviedo, España.
- ¹¹ IUPAC. Gold Book - *Norrish Type I photoreaction*. 2014. Recuperado de: [doi:10.1351/goldbook.N04219](https://doi.org/10.1351/goldbook.N04219).
- ¹² IUPAC Gold Book - *Norrish Type II photoreaction*. 2014. Recuperado de: [doi:10.1351/goldbook.N04218](https://doi.org/10.1351/goldbook.N04218).
- ¹³ Información extraída de catálogo de productos de Cytec Industries, Inc. 2017.
- ¹⁴ Moezzi, A.; McDonagh, A.; Cortie, M. 2012. *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. Chemical Engineering Journal 2012, N° 14. 185-186. Australia.
- ¹⁵ Ammala, A.; Hill, A.; Meakin, P.; Pas, S.; Turney, T. 2002. *Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers*. Journal of Nanoparticle Research, 4 (Scheme 1), 167-1. Australia.
- ¹⁶ Hu, X.-L.; Zhu, Y.-J.; Wang, S.-W. 2004. *Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods*. Materials Chemistry and Physics. 88 (2–3), 421- 426. República de China.
- ¹⁷ Ma, S.-r.; Shi, L.-y.; Feng, X.; Yu, W.-j.; Lu, B. 2008. *Graft modification of ZnO nanoparticles with silane coupling agent KH570 in mixed solvent*. J. Univ. De Shanghai. (Engl. Ed.), 12 (3), 278-282. República de China.

- ¹⁸ Hodgson, J.; Coote, M. 2010. *Clarifying the mechanism of the Denisov cycle: how do hindered amine light stabilizers protect polymer coatings from photo-oxidative degradation?*. Canberra, Australia.
- ¹⁹ Klampfl, C.; Himmelsbach, M. 2016. *Advances in the determination of hindered amine light stabilizers*. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 933. 10-22.
- ²⁰ García, A. 2014. *Efecto de la morfología y modificación superficial del ZnO sobre la actividad foto-catalítica y de protección UV en matrices de homo- y copolímeros al azar de PP*. Centro de Investigación aplicada. Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros. 25. Coahuila, México.
- ²¹ Castilla N. 2007. *Invernaderos de plástico. Tecnología y manejo*. Ediciones Mundi Prensa. Segunda edición. Madrid, España.
- ²² Dastro, M. 2007. *Additives for polyolefins: chemistry involved and innovative effects*. Intelligent packaging; session number 7733. 9. European PLACE Conference. Athens, Greece.
- ²³ Pritchard, G. 2005. *Plastic Additives*. Rapra Market Report. Rapra Technology Limited. Shropshire, UK.
- ²⁴ López-Vilanova, L.; Espí, E.; Martínez, I.; Fierro, J.; Corrales, T.; Catalina, F. 2013. *Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)*. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 98. 2146-2152. Madrid, España.
- ²⁵ Galbo, P. 2007. *Process for preparing N-methoxy derivatives of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine and 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone*. CIBA-GEIGY AG 2. European Patent Specification EP 0 569 334 B1. NY, USA.
- ²⁶ Amfine Chemical Corporation. 2018. *LA-81. Product Data Sheet*. Recuperado de: https://www.amfine.com/la_81.shtml. NJ, USA.

- ²⁷ Elsevier. 2003. *Stabilizing agricultural films a question of balance*. Plastics, Additives and Compounding. Vol.5, Issue 4.
- ²⁸ Green Chemicals. 2016. GC UV-3638. Version 1. Recuperado de: https://greenchemicals.eu/comcept/IMG/TDS_GC-UV-3638_ver-1.0_eng.pdf
- ²⁹ Royal Society of Chemistry. 2015. Recuperado de: http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10632726.html?rid=525ba510-3add-4d61-9763-caec91a2b6d2&page_num=0
- ³⁰ Fair Chemical. 2015. *Technical Specification UV 1164*. Milán, Italia.
- ³¹ Fair Chemical. 2018. *Technical Specification UV 1577*. Milán, Italia.
- ³² Cytec. 2016. Physical and Chemical Properties Cyasorb UV-3638F. Safety Data Sheet. USA.
- ³³ Universidad de La Rioja. 2017. *Información extraída de la Asignatura Tecnología de Materiales y Biomateriales*. Máster en Química y Biotecnología. La Rioja, España.
- ³⁴ BASF. Hoja técnica de producto Ultradur® B 2550 FC PBT (Polybutylene Terephthalate). 1. MI, USA.
- ³⁵ Ruiz, R.; Zavala, J.; Reyes, M.; Villalón, V. 2016. *Control de variables en el proceso de inyección de probetas plásticas*. Pistas Educativas N° 118. Instituto tecnológico de Celaya. México.
- ³⁶ ISO 527-4:1997. 2004. *Plastics. Determination of tensile properties. Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites*.
- ³⁷ ISO 178:2010. 2010. *Plastics. Determination of flexural properties*.

- ³⁸ Norma ISO 4892-3. 2013. *Plastics- Methods of exposure to laboratory light sources- Part 3 Fluorescent UV Lamps*.
- ³⁹ Zhang, P.; Li, J., Zhang, L.; Shoberu, A.; Zou, J.; Zhang, W. 2017. *Metal Free C-H methylation of pyrimidinones and pyridinones with dicumyl peroxide*. Journal for Green Chemistry. 2-4.
- ⁴⁰ Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. 2014, *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*. Materials 7 (4), 2833-2881. Poznan, Polonia.